

Kristallisierende Copolymere als pseudo-eutektische Kolloidsysteme

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von

Wolfgang Glenz

aus Worms

Marburg/Lahn 1968



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554411_0078

Kristallisierende Copolymere als pseudo-eutektische Kolloidsysteme

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von
Wolfgang Glenz
aus Worms

Marburg/Lahn 1968

Gedruckt mit Unterstützung
des
Marburger Universitätsbundes



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 3. Mai 1968

Tag der mündlichen Prüfung am 18. Mai 1968

Berichterstatter: Dozent Dr. H.G. Kilian

Mitberichterstatter: Prof. Dr. F.H. Müller

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1966 und 1967 im Institut für Polymere der Philipps-Universität Marburg ausgeführt.

Herrn Dozent Dr. Hanns-Georg Kilian verdanke ich viele Anregungen und Diskussionen zu dieser Arbeit. Für seine großzügige Förderung möchte ich meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Herrn Prof. Dr. Friedrich-Horst Müller, dem Direktor des Instituts für Polymere der Philipps-Universität Marburg/Lahn, möchte ich für das große Interesse zu dieser Arbeit, sowie für die Möglichkeit diese in seinem Institut durchführen zu können, danken.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft danke ich für die gewährten Personal- und Sachmittel.

	<u>Seite:</u>
I. Einleitung	2
II. Phänomenologische thermodynamische Beschreibung von Copolymeren	4
1. Allgemeine Vorbemerkungen	4
2. Gleichgewichtsbetrachtungen	7
1) Das niedrigmolekulare Einstoffsystem	7
2) Das oligomere und polymere Einstoffsystem	9
3) Eutektische, athermische Vielteilchensysteme	15
1. Ein binäres, niedrigmolekulares eutek- tisches System	16
2. Oligomere und homopolymere Vielteilchen- systeme	19
3. Gehemmte Gleichgewichte	36
1) Die Kenngrößen eines nematisch gestörten Kristalls	37
1. Einstoffsysteme mit nematisch gestörtem Kristallen	38
2. Eutektische, athermische homopolymere Vielteilchensysteme mit nematisch gestörten Kristallen	43
2) Die Kenngrößen eines eingefrorenen Viel- teilchen-Ketten-Kristalls	47
1. Die "Schmelzmischungsentropie"	49
2. Die nematische Konformationsentropie	52
3) Thermodynamik quasieutektischer homopolymerer Vielteilchensystemen mit eingefrorenen Viel- teilchenkristallen	53
4) Thermodynamik kristallisierter Copolymerer	59
1. Athermische Copolymersysteme	60
2. Streng reguläre Copolymersysteme	63
III. Die Kolloidstruktur partiell kristallisierter Copolymerer	66
1. Die Kristallgrößenverteilung	67
2. Die Langperiode	68

	<u>Seite:</u>
IV. Die Experimente	71
1. Chemische Experimente	71
1) Probenherstellung	71
2) Der Abbau von partiell kristallisiertem Polyäthylen mit rauchender Salpetersäure	74
2. Die physikalischen Experimente	75
1) Die Versuchsanordnungen	75
1. Das Differentialkalorimeter	75
2. Die Röntgenweitwinkelapparatur	76
3. Die Röntgenkleinwinkelapparatur	76
2) Die Auswerteverfahren	77
1. Auswertung der DTA-Messungen	77
2. Auswertung von Röntgenweitwinkelpeugung	79
3. Auswertung der Röntgenkleinwinkelmessungen	85
V. Diskussion der Messergebnisse	86
1. Diskussion der thermodynamischen Messgrößen	86
1) "Athermische Copolymersysteme"	86
1. Der maximale Kristallanteil	86
2. Die maximalen Schmelztemperaturen	89
3. Die Schmelzkurven	94
2) Streng reguläre Copolymersysteme	96
1. Der maximale Kristallanteil	98
2. Die maximalen Schmelztemperaturen	100
3. Der Schmelzverlauf	102
2. Parameter der Kolloidstruktur der pseudo-eutektischen Copolymeren	103
1) Die mittlere Kristallitdicke	104
2) Die Langperiode	107
3. Abschließende allgemeine Bemerkungen	112
VI. Zusammenfassung	114

VII.	Anhang	116
	1. Abschätzung des Gliedes $Z(T) \sum_{\xi} e^{-\xi Q^+}$	116
	2. Berechnung der Aktivitäten	117
	3. Tabellarischer Teil	125
VIII.	Literaturverzeichnis	130

I. Einleitung

Copolymere sind chemisch nicht einheitlich aufgebaute Polymere. Im Beispiel der pseudo-eutektischen Copolymeren bestehen diese Substanzen im einfachsten Beispiel aus zwei Comonomereinheiten, die sich gegenseitig aus den zugeordneten Kristallgittern ausschließen. Damit gewinnt die Verteilung der Comonomereinheiten über die Makromoleküle grundlegende Bedeutung für die Kristallisationsmöglichkeiten dieser Systeme. Es können nur Teile der Ketten in Kristalle von kolloidalen Abmessungen eingebaut werden. Dies ist nur unvollständig möglich, sodaß Copolymere dieser Bauart prinzipiell nur partiell kristallisieren.

Die Zustände partiell kristallisierter Copolymeren sind mit einer phänomenologischen Theorie von H.G. KILIAN ^{1,2)} erfaßt worden. Diesen Betrachtungen lag die Annahme zugrunde, daß die flüssigkeitsstrukturierten (die sogenannten "amorphen") und die kristallisierten Bereiche als endlich ausgedehnte, autonome Phasen definiert gehemmete, heterogene Phasengleichgewichte verwirklichen.

Infolge der endlichen Ausdehnung der Teilphasen erfordert diese an sich phänomenologische Beschreibung notwendig Modellannahmen über die Gestalt dieser Phasen.

Die bestehenden theoretischen Ansätze weisen jedoch den Mangel auf, daß bisher keine exakten Modelle für die Struktur der kristallinen Teilphasensysteme in die Betrachtungen mit einbezogen worden sind.

Es sollte daher eine Aufgabe dieser Arbeit sein, Modelle für die Kristallphase in partiell kristallisierten Copolymeren im Rahmen der bestehenden theoretischen Ansätze zu diskutieren.

Da die Kristallstruktur in den kristallisierten Copolymeren zwangsläufig mit der Feinstruktur der Makromoleküle der Copolymeren zusammenhängt, wird eine allgemeine Erörterung der Modellvorstellungen auch die grundlegende Bedeutung der Molekülstruktur für die Kristallisation derartiger Systeme enthalten.

Die Überprüfung der Modellvorstellungen setzt voraus, daß in der Zusammensetzung systematisch variierte Copolymere dargestellt werden, die alle "polymeranaloge" Verbindungen sind, d.h. daß sie sich bezüglich des mittleren Molekulargewichtes sowie der Molekulargewichtsverteilung der Makromoleküle nicht unterscheiden.

II. Phänomenologische thermodynamische Beschreibung von Copolymeren

II.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Polymere Substanzen bestehen aus Makromolekülen. Die Makromoleküle sind aus vielen chemischen Grundeinheiten, den Monomeren aufgebaut. Sie enthalten meist nur eine oder wenige verschiedene Monomertypen. Im ersten Fall spricht man von Homopolymeren, im zweiten Fall von Copolymeren.

Polymere Systeme können nur kristallisieren, wenn die Makromoleküle hinreichend regelmäßig aufgebaut sind. Optimale Kristallisationsbedingungen findet man in Homopolymer-Systemen aus linearen, vollkommen stereoregulär aufgebauten Ketten. Aber selbst diese Systeme kristallisieren prinzipiell nur unvollkommen, wenn die mittlere Kettenlänge eine bestimmte Grenze überschreitet. Im partiell kristallisierten System treten dann neben regelmäßig geordneten kristallinen Bereichen solche mit einer Flüssigkeitsstruktur auf - die sogenannten "amorphen Bereiche".

Bestehen die Systeme - wie im Fall der Copolymeren - aus chemisch "uneinheitlich" aufgebauten Ketten, so wird die Kristallisationsfähigkeit vom Molekülbau her zusätzlich systematisch eingeschränkt. Es stellt sich daher die grundlegende Frage, wie man die partiell kristallisierten Zustände der Copolymeren verstehen und eine quantitative thermodynamische Beschreibung verifizieren kann. Wir wollen dies schrittweise erläutern.

Ausgehend von einfachsten Systemen werden wir die Gleichgewichtsthermodynamik von linearen oligomeren bis polymeren kristallisierten Einstoffsystemen darlegen. Diese Systeme bestehen jeweils nur aus Ketten derselben Längen - sind also "molekulareinheitlich". Die Formulierung der Gleichgewichtszustände polymerer Einstoffsysteme bildet dann den Ausgangspunkt für die Gleichgewichtsthermodynamik in kristallisierenden Homopolymersystemen mit

einer Kettenlängenverteilung. Theoretisch lassen sich hier eindeutige thermodynamische Beziehungen ableiten, wenn man annimmt, daß die verschieden langen Ketten Teilchenarten eines eutektischen Vielteilchensystems sind. Die Ketten unterschiedlicher Länge sollen also - im Grenzfall des Gleichgewichts - beim Kristallisieren streng "fraktioniert" werden, indem sie jeweils in Kristalle passender Dicke eingebaut werden. Diese Fraktionierung wird jedoch in Wirklichkeit nicht vollständig erreichbar sein, in zunehmendem Ausmaß dann, wenn die mittlere Kettenlänge im System anwächst. Wir müssen daher Abweichungen vom heterogenen, einfachen Phasengleichgewicht bei der Kristallisation der eutektischen Homopolymeren-Systeme mit Molekulargewichtsverteilung diskutieren.

Um auch die partiell kristallisierten Nichtgleichgewichtszustände der kristallisierenden Copolymeren phänomenologisch quantitativ zu erfassen, machen wir die folgende theoretische Konstruktion: Wir denken uns die "binären" Copolymeren (aufgebaut aus nur zwei verschiedenen chemischen Grundeinheiten) beim Überschuss an A-Einheiten jeweils bei den B-Einheiten so "zerlegt", daß lineare A-Ketten jeweils mit nur einer B-Einheit am Kettenende entstehen. Diese "Moleküle" zeigen dann eine Längenverteilung, die dem Verteilungsgesetz der A- und B-Einheiten in Copolymeren entspricht.

Wir betrachten die kristallisierten Gleichgewichtszustände der Systeme aus den Kettenteilchen der Copolymeren thermodynamisch als Zustände eines eutektischen homopolymeren Vielteilchensystems. Nur kann die vollständige Kristallisations-Fraktionierung der Kettenteile - als den Teilchenarten des theoretischen eutektischen Ersatzmodells - im vorliegenden Fall schon deshalb nicht verwirklicht werden, weil die Kettenteile in Wirklichkeit in den Makromolekülen verknüpft sind. Dies verursacht Abweichungen der Zustände der kristallisierten Copolymeren vom kristallisierten Gleichgewichtszustand des Ersatzsystems. Die Kristallisationshinderungen haben Konsequenzen, die im Einzelnen nur vom konkreten Modell und von dem Molekülaufbau her zu verstehen sind.

Wir werden für partiell kristallisierende Polymere aufzeigen, daß die Abweichungen vom heuristischen eutektischen Gleichgewichtersatzmodell als Hemmungen des heterogenen Gleichgewichtes angesehen werden können, und daß sich diese Hemmungen durch zusätzliche innere, phänomenologische Parameter einfach und voll erfassen lassen.

Die Diskussion der konkreten Modelle für die Kristalle in den partiell kristallisierten Copolymeren wird schließlich die außerordentliche Möglichkeit bieten, die inneren phänomenologischen Zusatzparameter molekularstatistisch auszudeuten.

II.2 Gleichgewichtsbetrachtungen

Neben den intensiven Zustandsfunktionen wollen wir vor allem die extensiven thermodynamischen Variablen diskutieren. Man findet hier im Rahmen der Gleichgewichtsthermodynamik topologische Kriterien zur Kennzeichnung des Schmelzablaufs in unterschiedlichen Systemen:

1. Im Einstoffsystem zeigt z.B. sich eine "sprunghafte" Veränderung der extensiven Funktionen am Schmelzpunkt T_M^∞ .
2. Im eutektischen Vielteilchensystem dagegen schmelzen die Substanzen grundsätzlich bei tieferen Temperaturen innerhalb eines Temperaturintervalls - bis auf das spontane Schmelzen am eutektischen Punkt - stetig auf. Schmelzkurvenform und Schmelzpunktsdepression hängen in oligomeren und polymeren Systemen eindeutig von den Gegebenheiten des Molekülbaues ab.

Der letzte Gesichtspunkt macht es methodisch leicht, Abweichungen vom Gleichgewichtszustand, die man im Beispiel der partiell kristallisierenden Copolymeren prinzipiell findet, mit Hilfe zusätzlicher innerer phänomenologischer Parameter quantitativ zu fassen.

Das Ziel der nachstehenden theoretischen Überlegungen soll demnach vor allem darin bestehen, analytische, teilweise modellmäßig gebundene Beziehungen für die messbaren extensiven Funktionen unter Einbeziehung zusätzlicher innerer, phänomenologischer Parameter herzuleiten.

II.2.1 Das niedrigmolekulare Einstoffsystem

NIEDRIGMOLEKULAR heissen Systeme, deren Moleküle aus hauptvalenzmäßig verknüpften Atomgruppen bestehen, die nicht als Homologe angesehen werden können.

n-Paraffine sind nach dieser Definition Homologe des hypothetischen niedrigmolekularen Stoffes CH_2 . Äthan, Propan, Butan und die höheren Homologen bis etwa $n = 50$ werden gewöhnlich als OLIGOMERE bezeichnet, längere Ketten sieht man als POLYMERE an.

Niedrigmolekulare Einstoffsysteme sind im kondensierten Zustand gewöhnlich h o m o g e n e Systeme. Nur am Schmelzpunkt des unendlich ausgedehnten Einkristalls koexistieren Kristall und Schmelze als die Phasen des Systems im indifferenten, heterogenen Gleichgewicht. Am Schmelzpunkt gilt die Gibbs'sche Gleichgewichtsbedingung für das stoffliche heterogene Gleichgewicht ⁹⁾.

$$(1) \quad G_i^k(T_M^\infty, P) = G_i^s(T_M^\infty, P)$$

$G_i^k(T_M^\infty, P)$ partielle, molare freie Enthalpie in der homogenen, unendlich ausgedehnten Kristallphase aus den Teilchen i,

$G_i^s(T_M^\infty, P)$ partielle, molare freie Enthalpie in der homogenen, unendlich ausgedehnten flüssigen Phase der Teilchen i

Im Fall der Einstoffsysteme sind die partiellen molaren Größen $G_i^k(T, P)$, $G_i^s(T, P)$ mit den molaren Größen $G^k(T, P)$, $G^s(T, P)$ selbst identisch.

Die freie Enthalpie ist mit der Enthalpie H und der Entropie S definitionsgemäß wie folgt verknüpft

$$(2) \quad G - H = TS$$

Dann folgt aus Gl. (1)

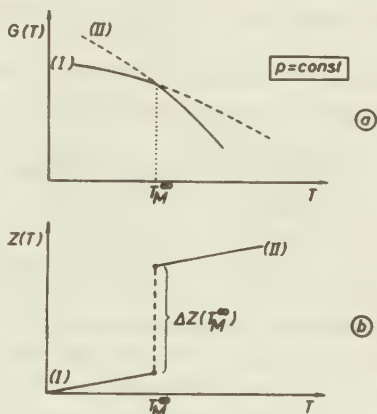
$$G^s - G^k = \Delta G = \Delta H - T_M^\infty \Delta S = 0$$

Für den substanzcharakteristischen Schmelzpunkt T_M^∞ erhält man damit

$$(3) \quad T_M^\infty = \Delta H / \Delta S$$

Hierbei bedeuten $\Delta H = H^S - H^K$ und $\Delta S = S^S - S^K$, wobei der Index k bzw. s jeweils den Kristall, bzw. die Schmelze bezeichnen. Die extensiven, meßbaren Zustandsfunktionen ändern sich also bei T_M^∞ "sprunghaft" um ΔZ (ΔH , ΔS , ΔV etc.) (s. Abb 1). Man nennt diesen Typ einer Umwandlung im Einstoffsystem nach P. EHRENFEST ¹⁸⁾ eine Umwandlung erster Ordnung.

Abb 1. Isobare thermodynamische Zustandsfunktionen eines Einstoffsystems abhängig von der Temperatur.
 $G(T)$ = freie Enthalpie,
 $Z(T)$ = extensive thermodynamische Zustandsfunktion, ΔZ = latente Umwandlungsgröße von $Z(T)$ bei T_M^∞ , T_M^∞ = Umwandlungstemperatur, bei der zwei unendlich ausgedehnte Teilphasen koexistieren.



II.2.2 Das oligomere und polymere Einstoffsystem

Wir beschränken uns auf lineare, unverzweigte Ketten. Dann bestehen oligomere und polymere Einstoffsysteme nur aus Ketten einheitlicher Länge. Die Länge kennzeichnen wir durch die Zahl der periodischen Grundeinheiten $\bar{f}$ (im Falle der n-Paraffine also die Zahl der Methylengruppen).

Für oligomere und polymere Einstoffsysteme ist die Beziehung (3) grundsätzlich auch gültig. Man ermittelt für Einstoffsysteme aus verschiedenen langen Ketten mit der Kettenlänge ansteigende latente Größen ΔH und ΔS . (ΔH und ΔS auf ein Mol der Ketten bezogen).

Für Oligomer- bzw. Polymer-Homologe lassen sich jedoch, wie P.J. FLORY ¹⁰⁾ und H.G. KILIAN ^{1, 6)} gezeigt haben, ΔH und ΔS im wesentlichen additiv aus invarianten Beiträgen periodischer Grundeinheiten zusammensetzen. Auf diese Weise geht der M o l e k ü l p a r a m e t e r ξ , der die Zahl dieser periodischen Grundeinheiten in der Kette darstellt, in die phänomenologische Beschreibung ein.

a) Berechnung der Schmelzenthalpie von Systemen aus Kettenkristallen der Dicke ξ .

Wir wollen zunächst die Enthalpie abhängig von der Zahl der Grundsegmente berechnen. Es sei $\Delta H_o = H_o^B - H_o^K$ die auf die Grundeinheit bezogene Schmelzenthalpie. Ein Molekül der Länge ξ liefert demnach beim Übergang von der flüssigen in die kristalline Phase insgesamt die Schmelzenthalpie $\xi \Delta H_o$.

Die Kettenkristalle der Dicke ξ , in die die Ketten gestreckt und wohlgeordnet eingebaut sein sollen und die in lateraler Richtung unendlich ausgedehnt sein mögen, sollen autonome Phasen darstellen, wenn man nur die longitudinalen Grenzflächen berücksichtigt. Liegen die Kettenenden auf idealen Gitterplätzen so leitet sich für die molare Schmelzenthalpie eines Kettenkristalls aus Molekülen der Länge ξ die folgende Beziehung her

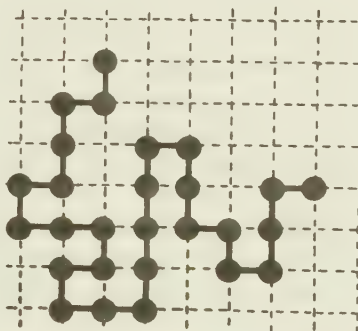
$$(4) \quad \Delta H(\xi) = \xi \Delta H_o - 2 \delta_o$$

δ_o = molare Grenzflächenenthalpie

b) Berechnung der Schmelzentropie der Kettenkristalle der Dicke ξ

Zur Berechnung der Schmelzentropie eines Kettenmoleküls der Länge ξ legen H.G. KILIAN^{1,6)}, sowie H.G. ZACHEMANN⁸⁾ ein auf P.J. FLORY¹⁰⁾ zurückgehendes Flüssigkeitsgittermodell zugrunde (Abb 2).

Abb 2 Kettenmolekül
in einem zweidimensionalen Flüssigkeitsgitter



Hiernach kann man die Entropie eines Einstoffsystems formal z.B. in zwei Anteile zerlegen:

- 1) Die Entropie der inneren Schwingungen S_i . Sie rührt von den Schwingungen her, die die Molekülsegmente innerhalb ihrer Gitterzelle ausführen können.
- 2) Die Konformationsentropie S_k , die daher rührt, daß ein bewegliches Kettenmolekül bei Gestaltsveränderung eine im statistischen Mittel berechenbare Vielzahl von Anordnungsmöglichkeiten in dem hypothetischen Gitter besitzt.

Der Entropiebeitrag der inneren Schwingungen einer Kette ist direkt proportional zu ξ , wenn man wie im Fall der Enthalpie das Segmentmodell verwendet. Mit dem molaren Beitrag S_{io}^s für das Grundsegment ergibt sich dann für den Beitrag der Schwingungsentropie in der Schmelze

$$(5) \quad S_1^s(\xi) = \xi S_{io}^s$$

und entsprechend für den Beitrag der Schwingungsentropie im Kristall

$$(6) \quad S_i^k(\xi) = \xi S_{io}^k$$

In den Beziehungen (5) und (6) ist die Sonderstellung der Endgruppen unberücksichtigt.

Die Konformationsentropie der Ketten der Länge ξ folgt nach P.J. FLORY ¹⁰⁾ aus einer komplizierten Ableitung. Wir geben hier nur das Ergebnis für die molare Konformationsentropie eines Einstoffsystems aus Ketten der Länge ξ an.

$S_k^s(\xi)$ ergibt sich zu ^{6, 10)}

$$(7) \quad S_k^s(\xi) = R (\ln \xi + (\xi - 1) \ln ((z-1)/e))$$

Hierin bedeuten

R Gaskonstante

z Koordinationszahl des hypothetischen Gitters

e Euler'sche Zahl

Die Konformationsentropie des kristallinen Systems $S_k^k(\xi)$ ergibt sich wegen $S = R \ln \Omega$ zu

$$(8) \quad S_k^k(\xi) = 0$$

da hier im Kristall eine Konformation für die Kettenmoleküle ($\Omega = 1$) möglich ist.

Für die gesamte Entropieänderung beim Übergang aus der kristallinen in die flüssige Phase erhält man daher aus den Gln. 5 - 8 mit

$$\Delta S(\xi) = \Delta S_i(\xi) + \Delta S_k(\xi)$$

$$(9) \quad \Delta S(\xi) = \xi \Delta S_{i0} + R (\ln \xi + (\xi - 1) \ln \frac{z-1}{e})$$

c) Die Gleichgewichtsbedingungen

Aus Gl. 1 berechnet sich mit Hilfe der Gln. 4 und 5 die Differenz der freien Enthalpie zwischen der kristallinen und der flüssigen Phase eines Einstoffsystems der Kettenlänge ξ

$$(10) \quad G = \xi \Delta H_0 - 26_e - T \left\{ \xi \Delta S_{i0} + R (\ln \xi + (\xi - 1) \ln \frac{z-1}{e}) \right\}$$

Aus dieser Gleichung folgt für den Gleichgewichtsschmelzpunkt $T_M(\xi)$ eines Einstoffsystems aus Ketten der Länge ξ ^{1,6)}

$$(11) \quad T_M(\xi) = \frac{1 - 26_e / \xi \Delta H_0}{\Delta S_{i0} / \Delta H_0 + (R / \xi \Delta H_0) \left\{ \ln \xi + (\xi - 1) \ln \frac{z-1}{e} \right\}}$$

Die Darstellung vereinfacht sich aber, wenn man den nachstehenden Grenzwert T_M^∞ einführt:

$$(12) \quad \lim_{\xi \rightarrow \infty} T_M(\xi) = \frac{1}{\Delta S_{i0} / \Delta H_0 + (R / \Delta H_0) \ln \frac{z-1}{e}} = T_M^\infty$$

T_M^∞ ist der hypothetische Schmelzpunkt eines polymeren Einstoffsystems aus unendlich dicken Kettenkristallen, in welche die unendlich langen Ketten gestreckt und wohlgeordnet eingebaut sein sollen.

Die Ausdrücke

$$(R / \Delta H_0) \frac{\xi - 1}{\xi} \ln \left((z-1)/e \right) = K \frac{\xi - 1}{\xi}$$

sowie

$R / \Delta H_0 \left(\frac{\ln \xi}{\xi} \right) = K' \frac{\ln \xi}{\xi}$ können von Kettenlängen $\xi = 10$ bis 20 an zu längeren Molekülen hin, als etwa konstant angesehen werden. Damit vereinfacht sich Gl. (11) unter Berücksichtigung von Gl. (12)

$$(13) \quad T_M(\xi) = \frac{1 - 2\delta_e / \xi \Delta H_0}{1/T_M^\infty + (R/\xi \Delta H_0) \ln \xi} ; \xi > 10 \text{ bis } 20$$

Die Parameter δ_e , ΔH_0 und T_M^∞ in Gl. (13) sind aus Experimenten zu ermitteln:

T_M^∞ selbst folgt aus der Extrapolation von $T_M(\xi)$ mit $\xi \rightarrow \infty$, wobei der Grenzwert nicht von der Wahl der anderen Parameter δ_e und ΔH_0 abhängt. Für enge Fraktionen des Polyäthylens mit ausreichend hohem Molekulargewicht findet man T_M^∞ direkt aus der Messung, wenn man hier durch Kristallisation unter hohem Druck nur dafür sorgt, daß sich ausschließlich Kettenkristalle (extended chain crystals) ausbilden. Der am häufigsten verifizierte Wert aus Extrapolation ¹⁰⁾ und Direktmessungen ¹²⁾ ist $T_M^\infty = 142^\circ \text{C}$.

Mit der Kenntnis dieses Wertes kann man δ_e und ΔH_0 aus Messungen der Schmelzpunkte von Homologen relativ sicher festlegen. Für die n-Paraffine ergeben sich die Werte

$$\delta_e = 2900 - 3000 \text{ cal/Mol und } \Delta H_0 (T_M^\infty) = 970 \text{ cal/Mol}$$

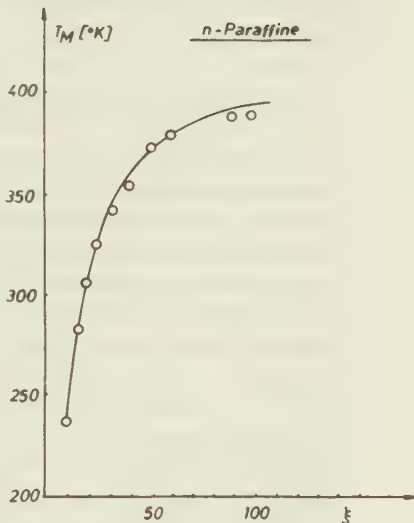
Die nach Gl. (13) mit Hilfe der obigen Parameter berechneten Schmelzpunkte der homologen Reihe der n-Paraffine geben nach H.G. KILIAN ¹⁾ die Experimente über den gesamten Kettenlängenbereich gut wieder (Abb 3).

Man kann demnach mit Gl. (13) die Gleichgewichtsschmelzpunkte der Einstoffssysteme homologer Reihen berechnen, in denen sich die Kristallstruktur nicht verändert. Als wesentlicher Parameter geht in Gl. (13) der "Molekülparameter" ξ ein. Er ist gleichzeitig Strukturparameter für die Kolloidstruktur der kristallisierten Systeme, denn er gibt auch die Dicke der thermodynamisch autonomen Kettenkristalle an.

Abb 3 Die Schmelzpunkte
von geraden n-Paraffinen ab-
hängig von der Zahl der Methy-
lengruppen¹³⁾ Messungen von
BROADHURST¹³⁾

— Rechnung von H.G. KILLIAN¹⁾
nach Gl. 13. Zur Rechnung
wurden die folgenden Para-
meter verwendet:

$$\begin{aligned} T_M^\infty &= 415^\circ \text{K}, \Delta H_o(T_M) = \\ \Delta H_o(T_M^\infty) - \Delta C_p \Delta T, \\ \Delta C_p &\approx 1 \text{ cal/g Grad}, 6_e = \\ &50 \text{ erg/cm}^2, \\ \frac{26_e(T)}{\Delta H_o(T)} &= \frac{26_e(T_M^\infty)}{\Delta H_o(T_M^\infty)} \end{aligned}$$



Solange die anderen phänomenologischen Parameter bekannt sind (etwa so, wie es in der Legende der Abb 3 angegeben ist), kann man daher auch die Schmelzpunkte von polymeren Einstoffsystemen aus Ketten mit sehr hohem Molekulargewicht theoretisch angeben. Dies ist um so wichtiger, da solche Systeme das kristallisierte Gleichgewicht selbst unter Sonderbedingungen (Kristallisation unter sehr hohen Drücken) nicht verwirklichen.

II.2.3 Eutektische athermische Vielteilchensysteme

Wir wollen in diesem Abschnitt die Kristallisation eutektischer athermischer Vielteilchensysteme beschreiben. Die charakteristischen Eigenschaften eines eutektischen Systems werden wir qualitativ an einem niedrigmolekularen Beispiel diskutieren. Wir schließen

Betrachtungen der Gleichgewichtsthermodynamik für athermische, eutektische Vielteilchensysteme aus verschiedenen langen Kettenmolekülen an.

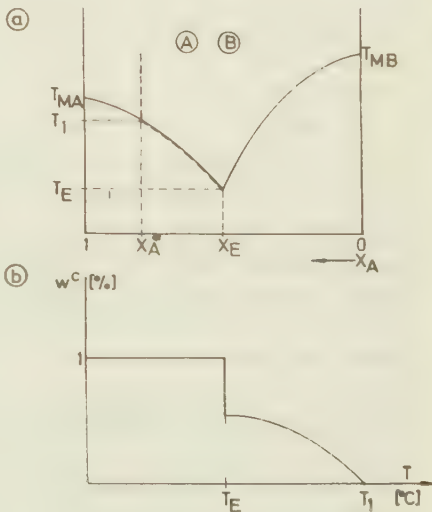
II.2.3.1 Ein binäres niedrigmolekulares eutektisches System

Das Beispiel soll die typischen Eigenschaften eutektischer Systeme verdeutlichen. Die Phasenumwandlung Kristall - Schmelze verläuft in diesem System gewöhnlich nicht "spontan" wie in den Einstoffsystemen, sondern dehnt sich je nach der Zusammensetzung der Ausgangsschmelze über ein breites Temperaturintervall. Abb 4 a zeigt die isobaren Liquiduskurven eines eutektischen binären Systems abhängig vom Molenbruch der beiden Teilchenarten A und B.

Abb 4a) Eutektisches Schmelzdiagramm eines binären niedrigmolekularen Systems aus den Teilchenarten A und B.

4b. Massenanteil der kristallisierten Phase dieses Systems abhängig von der Temperatur.

T_{MA} , T_{MB} = Schmelzpunkte der jeweiligen Einstoffsysteme, T_E = eutektische Temperatur, X_E = eutektische Zusammensetzung.



Je nach Zusammensetzung bilden sich beim Abkühlen der Gleichgewichtsschmelze zunächst reine Kristalle der Teilchenart A oder B aus^{*}

^{*}) Wie schließen die Umwege der Keimbildung und des nachfolgenden Kristallwachstums in Gedanken aus.

Nur bei der sogenannten eutektischen Konzentration kristallisieren beide Teilchenarten simultan und "spontan" unter Ausbildung des eutektischen Gemenges reiner Kristalle A und B. Verfolgen wir den Kristallisationsablauf aus einer Schmelze der Zusammensetzung X_A^* bzw. $X_B^* = 1 - X_A^*$. Wie in Abb 4 a gestrichelt eingezeichnet fallen bei der Temperatur T_1 Kristalle der reinen Sorte A aus. Durch Kristallisation verarmt die Schmelze an der Teilchenart A, notwendig steigt die Konzentration der Teilchenart B in der Restschmelze. Hat die mit den Kristallen A koexistierende Schmelze bei T_E die eutektische Zusammensetzung X_E erreicht, so kristallisiert die Schmelze bei konstanter Temperatur T_E "spontan" in reine Kristalle A und B. T_E heißt die eutektische Temperatur.

Man findet daher ein Schmelzintervall im Bereich T_1 bis T_E , in welchem alle extensiven Größen eindeutig Funktionen der Temperatur sind. Am eutektischen Punkt hingegen herrscht wieder indifferentes heterogenes Phasengleichgewicht. Die extensiven Größen "springen" bei konstanten (P, T_E) auf ihren jeweiligen Endwert. Dies zeigt Abb 4, wobei in dem unteren Diagramm der relative Massenanteil der Kristalle bezogen auf die Gesamtmasse des Systems angegeben ist.

Für eutektische Systeme mit mehr als zwei Teilchenarten gelten analoge Betrachtungen. Abb 5 zeigt als Beispiel des Zustandsdiagramms eines ternären eutektischen Systems, dessen Liquidusflächen sich noch über dem Konzentrationsdreieck darstellen lassen.

Abb 6 gibt eine Schmelzkurve $w^c(T)$ für ein eutektisches ternäres System schematisch wieder. Man erkennt, daß der isobare Verlauf der extensiven Zustandsfunktionen in besonderer Weise durch die molekularen Gegebenheiten im System festgelegt wird. Wie aber sieht dies nun für eutektische Systeme oligomerer bzw. polymerer Mischsysteme aus?

Abb 5. Schema eines ternären, eutektischen Zustandsdiagramm mit den Teilchenarten ξ , η und ζ . Die schraffierten Flächen kennzeichnen die Koexistenzflächen zwischen ternärer Schmelze und jeweils einer der drei reinen Kristalle

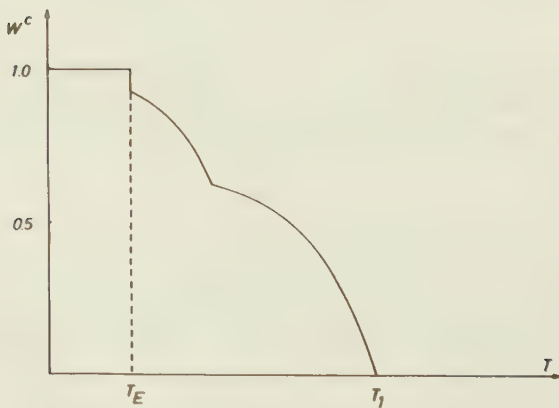
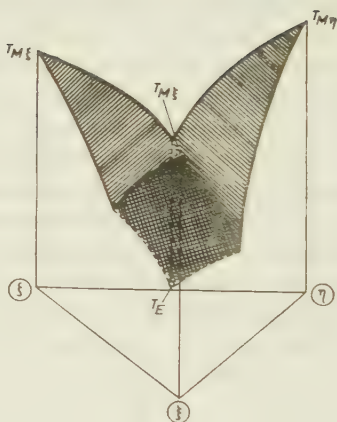


Abb 6. Beispiel einer isobaren Schmelzkurve eines ternären eutektischen Systems, in dem die drei Teilchenarten nacheinander kristallisieren.

II.2.3.2 Oligomere und homopolymere eutektische Vielteilchensysteme

Für oligomere und homopolymere Vielkomponentensysteme gelten die Betrachtungen des vorigen Abschnittes analog. Allerdings muß man die oft erheblichen Größenunterschiede der verschiedenen Teilchenarten berücksichtigen^{2,4,6)}. Für die Teilchen der Größe ξ_i tritt dann an die Stelle des Molenbruchs $X_i = n_i / \sum n_i$ der sogenannte Grundmolenbruch $\varphi(\xi_i)$, der wie folgt definiert ist.

$$(14) \quad \varphi(\xi_i) = \frac{\xi_i n(\xi_i)}{\sum_{\xi_i} \xi_i n(\xi_i)}$$

$n(\xi_i)$ Molzahl der Teilchenart ξ_i
 ξ_i Zahl der Grundsegmente der Teilchenart

Für das weitere vereinbaren wir zunächst die nachstehenden Voraussetzungen:

- 1) Es werden nur Mischungen verschieden langer linearer, vollkommen stereoregulär aufgebafter Kettenmoleküle betrachtet, die jeweils aus derselben Grundeinheit aufgebaut sind.
- 2) Die Mischungen der Systeme sollen sich A T H E R M I S C H verhalten, d.h. es soll keine Mischungsenthalpie auftreten. In diesem Fall verschwindet auch das Mischungsvolumen.
- 3) Das System soll E U T E K T I S C H sein, d.h. im festen Zustand entmischen die verschieden langen Kettenmoleküle, die als Teilchenarten des eutektischen Vielteilchensystems angesehen werden und bilden Kettenkristalle entsprechender Dicken. Die Dickenverteilung der Kettenkristalle wird dann durch die Verteilung der Moleküllängen ξ_i bestimmt.

Unter diesen Voraussetzungen ist es möglich, die Thermodynamik der kristallisierten Vielteilchensysteme geschlossen zu formulieren.

Im vollkristallisierten Zustand des eutektischen Systems sind alle verschieden langen Ketten definitionsgemäß entmischt, in dem sie in Kettenkristalle der passenden Dicke eingebaut sind. Es gibt nur eine Systemkonformation, die Mischungsentropie des vollkristallisierten Zustands S_{Mix}^k verschwindet demnach. In der Vielkomponentenschmelze sind dagegen alle Teilchenarten vollkommen gemischt. Man berechnet für die partielle molare Mischungsentropie der Ketten in der flüssigen Mischphase $S_{\text{Mix}}^s \xi_i$ den folgenden Ausdruck: ^{4,9)}

$$(15) \quad S_{\text{Mix}}^s \xi_i = R \ln a(\xi_i)$$

R Gaskonstante

$a(\xi_i)$ Aktivität der Teilchenart ξ_i in der Vielteilchenschmelze

Die Aktivität soll sich wie folgt aufspalten:

$$(15a) \quad a(\xi_i) = \varphi(\xi_i) f(\xi_i)$$

$$\varphi(\xi_i) = \frac{\xi_i n(\xi_i)}{\sum \xi_i n(\xi_i)}$$

Grundmolenbruch der Komponente ξ_i in der Vielteilchenschmelze, wobei $n(\xi_i)$ die Molzahl der Teilchenart ξ_i bedeutet.

$$f(\xi_i) = e^{(1-\xi_i)\sqrt{\bar{\xi}}}$$

Verallgemeinerter Aktivitätskoeffizient der Ketten ξ_i , der die Größenunterschiede der Teilchen in der flüssigen Mischung berücksichtigt.

$$\bar{\xi} = \frac{\sum \varphi^s(\xi_i)}{\sum \varphi^s(\xi_i) \xi_i}$$

Mittlere Moleküllänge in der Vielteilchenschmelze.

$$\varphi^s(\xi_i)$$

Molenbruch der Teilchenart ξ_i in der Schmelze.

Mit den Gln. (5) - (8) und Gl. (15) berechnet sich die Änderung der gesamten partiellen Entropie der Ketten ξ_i beim Übergang von der kristallinen in die flüssige Phase.

$$(16) \quad \Delta S_{\xi_i}^s = \xi_i \Delta S_{i0} + R \left\{ \ln \xi_i + (\xi_i - 1) \ln \left(\frac{z-1}{e} \right) - \ln a(\xi_i) \right\}$$

Da nach Voraussetzung keine Mischungsenthalpie auftreten soll, gilt für die Schmelzenthalpie Gl. (4).

Somit ergibt sich die partielle molare freie Schmelzenthalpie für die Teilchenart ξ_i .

$$(17) \quad \Delta G_{\xi_i} = G_{\xi_i}^s - G_{\xi_i}^k \\ = \xi_i \Delta H_0 - 26_e - \\ T \left\{ \xi_i \Delta S_{i0} + R (\ln \xi_i + (\xi_i - 1) \ln (z-1)/e - \ln a(\xi_i)) \right\}$$

Nach einfacher Umrechnung folgt daraus

$$(18) \quad \Delta G_{\xi_i} = RT \left\{ \xi_i Q - 26_e/RT - \ln \xi_i + \ln a(\xi_i) \right\} \\ \text{mit } Q = (\Delta H_0/RT) (1/T - 1/T_M^\infty)$$

Mit $\Delta G_{\xi_i} = 0$ ergeben sich aus Gl. (18) die stofflichen Gleichgewichtsbedingungen für die Koexistenz der Kettenkristalle der Länge ξ_i und der Vielteilchenschmelze mit der Aktivität $a^s(\xi_i)$

$$(19) \quad 0 = \xi_i Q - 26_e/RT - \ln \xi_i + \ln a(\xi_i), \text{ für alle} \\ \text{kristallisierten } \xi_i$$

Da diese Bedingungen für jede kristallisierte Teilchenart im eutektischen System gültig sind, stellt Gl. (19) ein System von (ξ_i) Bedingungsgleichungen dar.

Es erhebt sich die Frage, wie man mit Hilfe dieses Systems von Gleichgewichtsbedingungen (19) den Schmelzprozeß eines eutektischen athermischen Vielteilchensystems ausrechnen kann.

Dies ist von H.G. KILIAN für binäre, ternäre und polydisperse Systeme ausführlich dargestellt worden ⁴⁾. Wir wollen den Rechengang für ein ternäres System, bestehend aus Kettenteilchen der

Länge ξ, η und ζ und der Ausgangszusammensetzung $\varphi^0(\xi), \varphi^0(\eta)$ und $\varphi^0(\zeta)$ kurz nachvollziehen, um zu zeigen, welche Näherungen bei der Behandlung polydisperser Vielteilchensysteme hingenommen werden müssen.

Beispiel 1:

Aus Gl. (19) folgen für dieses Beispiel die drei Koexistenzgleichungen

$$(20) \quad \begin{aligned} (a) \quad & \xi Q - 2\phi_e/RT - \ln \xi + \ln a(\xi) = 0 \\ (b) \quad & \eta Q - 2\phi_e/RT - \ln \eta + \ln a(\eta) = 0 \\ (c) \quad & \zeta Q - 2\phi_e/RT - \ln \zeta + \ln a(\zeta) = 0 \end{aligned}$$

Nach einem von H.G. KILIAN ⁴⁾ begründeten Kriterium beginnt beim Abkühlen der Schmelze die Teilchenart zuerst zu kristallisieren, für die man mit Hilfe der Ausgangszusammensetzung die höchste Gleichgewichtstemperatur aus dem Gleichungssystem 20 berechnet. Unter Verwendung dieses Kriteriums kann man die Schmelzkurven schrittweise berechnen. Wir erläutern dies an einem Beispiel.

In unserem Beispiel sollen ohne Einschränkung der Allgemeinheit, die Ketten ξ als erste zu kristallisieren beginnen. Nun ändern sich bei der Bildung des ersten Kristalls der Ketten die Aktivitäten in der Schmelze $a^s(\xi), a^s(\eta)$ und $a^s(\zeta)$ aber vor allem auch die mittlere Moleküllänge $\bar{l}^s$ in der ternären Schmelze. Es sei ein bestimmter Massenanteil der Kristalle der Ketten $\xi, w^c(\xi) = \varphi^k(\xi)$, kristallisiert. Damit ändern sich die Grundmolenbrüche der drei Komponenten in der Schmelze wie folgt:

$$(21) \quad \begin{aligned} \varphi^s(\xi) &= \{\varphi^0(\xi) - \varphi^k(\xi)\} / (1 - w^c) \\ \varphi^s(\eta) &= \varphi^0(\eta) / (1 - w^c) \\ \varphi^s(\zeta) &= \varphi^0(\zeta) / (1 - w^c) \end{aligned}$$

Als mittlere Moleküllänge in der Schmelze $\bar{l}^s$ berechnet man:

$$(22) \bar{l}^s = \frac{\sum_{\xi} \varphi^s(\xi_i)}{\sum_{\xi} \varphi^s(\xi_i)/\xi_i} = \frac{1 - W^c}{\{\varphi^o(\xi) - \varphi^k(\xi)\}/\xi + \varphi^o(\eta)/\eta + \varphi^o(\zeta)/\zeta}$$

Um die Temperatur T zu ermitteln, bei der die Vielteilchenschmelze der vorgewählten Zusammensetzung mit dem Massenanteil W^c der Kristalle koexistiert, müssen wir jetzt mit den entsprechenden Aktivitäten in die Gleichung 20 eingehen. Die Temperaturen, die man aus der Gleichung 20 für die jeweiligen Teilchenarten berechnet, genügen dann nach Voraussetzung der Ungleichung $T(\xi) > T(\eta)$, $T(\zeta)$. Vergrößern wir $\varphi^k(\xi)$ durch Kristallisation, in dem wir weiter abkühlen, so findet man schließlich für einen bestimmten Wert $\varphi^{k*}(\xi)$, daß sich die aus Gl. (20) berechneten Temperaturen für die Teilchenart ξ und eine weitere Teilchenart, es sei hier die Teilchenart η , übereinstimmen.

Von dieser Temperatur an kristallisieren nun die beiden Teilchenarten ξ und η gleichzeitig ("binäre Furche").

Zur Berechnung der Schmelzkurve in dieser Phase, wählt man zunächst ein bestimmtes $\varphi^k(\xi)$. Dieses $\varphi^k(\xi)$ muß die Bedingung erfüllen:

$$(23) \varphi^s(\xi) = \frac{\varphi^o(\xi) - \varphi^k(\xi)}{1 - W^c}$$

$$\text{mit } W^c(T) = \varphi^k(\xi) + \varphi^k(\eta)$$

$\varphi^k(\eta)$ Massenanteil der Komponente η , der kristallisiert ist.

Für $\varphi^s(\eta)$ findet man analog

$$(24) \varphi^s(\eta) = \frac{\varphi^o(\eta) - \varphi^k(\eta)}{1 - W^c}$$

Man muß $\varphi^k(\xi)$ als Parameter schrittweise solange verändern bis die beiden Gleichgewichtsbedingungen 20 a und 20 b tatsächlich die gleichen Temperaturen $T(\xi) = T(\eta)$ ergeben. Dabei muß auch jedesmal die nachstehende mittlere Moleküllänge $\bar{l}$ in die Rechnung eingeführt werden:

$$(25) \quad \bar{l}^B = \frac{1 - w^2}{\{\varphi^o(\xi) - \varphi^k(\xi)\}/\xi + \{\varphi^o(\eta) - \varphi^k(\eta)\}/\eta + \varphi^o(\xi)/\xi}$$

Man überprüft natürlich auch jedesmal die Gleichgewichtsbedingungen 20 c, wobei sich $\varphi^B(\xi)$ aus Gl. (21) ableitet. Bei weiterem Abkühlen kristallisieren die Teilchenarten ξ und η definiert. Schließlich wird bei der Konzentration in der Restschmelze $\varphi^E(\xi)$, $\varphi^E(\eta)$ und $\varphi^E(\xi)$ die Temperatur T_E erreicht, bei der die Gleichgewichtsbedingungen 20 für alle drei Teilchenarten die gleiche Temperatur ergeben. T_E nennt man die eutektische Temperatur des ternären Systems, die zugehörige Zusammensetzung der Schmelze, die eutektische Konzentration. Hier kristallisieren jetzt alle drei Teilchenarten der Restschmelze bei konstanter Temperatur, da das heterogene Gleichgewicht zwischen den koexistierenden Phasen, den Kettenkristallen ξ, η, ξ und der eutektischen Schmelze indifferent ist. Haben die Teilchenarten ξ, η und ξ schon von vornherein eutektische Zusammensetzung, d.h. $\varphi^o(\xi) = \varphi^E(\xi)$, $\varphi^o(\eta) = \varphi^E(\eta)$ und $\varphi^o(\xi) = \varphi^E(\xi)$, so findet man kein Schmelzintervall, sondern ein "spontanes" Schmelzen und Kristallisieren bei der eutektischen Temperatur (analog wie am Schmelzpunkt eines Einstoffsystems).

Wie dieses Beispiel zeigt, ist der Schmelzverlauf, d.h. der Kristallanteil abhängig von der Temperatur durch schrittweise Näherung eindeutig berechenbar. Abb 7 gibt ein Beispiel für die Berechnung der Schmelzkurven eines ternären oligomeren Systems im Vergleich zum Experiment wieder ¹⁶⁾.

Abb 7. Isobare Schmelzkurve eines eutektischen, oligomeren, ternären Systems mit den Teilchenarten n-Decan, n-Tetracosan und n-Octacosan und den zugehörigen Grundmolenbrüchen

$$\varphi(10) = 0.50$$

$$\varphi(24) = 0.25$$

$$\varphi(26) = 0.25$$

— Experiment

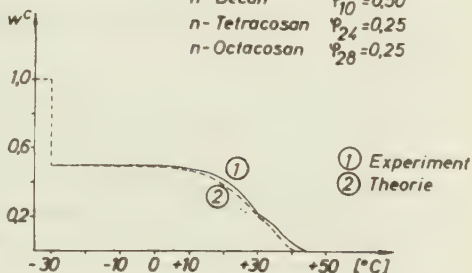
- - - Theorie nach
G.I. Asbach und H.G.
Kilian¹⁶⁾

Ternäres System

$$n\text{-Decan} \quad \varphi_{10} = 0.50$$

$$n\text{-Tetracosan} \quad \varphi_{24} = 0.25$$

$$n\text{-Octacosan} \quad \varphi_{28} = 0.25$$



(2) Molekulardisperse Vielteilchensysteme.

Die analoge Berechnung von eutektischen, athermischen Systemen mit einer großen Zahl von Teilchenarten läßt sich jedoch wegen des zu großen Zeitbedarfs in der Praxis auch mit Elektronenrechnern nicht durchführen. Es liegt daher nahe, für solche Systeme Näherungslösungen zu suchen, welche die exakten Lösungen des Gleichungssystems (19) ausreichend approximieren, sodaß eine quantitative Charakterisierung von Schmelzvorgängen molekulardisperser Systeme innerhalb der Messgenauigkeit mit einem realisierbaren Aufwand ermöglicht werden.

Wir wollen zunächst den allgemeinen Gedanken- und Rechengang, wie wir ihn soeben am Beispiel eines ternären Systems geschildert haben, auf ein polydisperes Vielteilchensystem aus verschiedenen Kettenlängen ξ_i mit der Verteilungsfunktion $\varphi(\xi_i)$ übertragen. Der Index i kennzeichnet die verschiedenen Teilchenarten, ξ_i also die linearen Ketten mit unterschiedlicher Zahl an Grundsegmenten. Wie im ternären System sind es die Bedingungen des heterogenen stofflichen

Gleichgewichte, welche die Reihenfolge der Kristallisation bestimmen

Nach Gl. (19) haben wir ein System von N Koexistenzgleichungen zu lösen.

$$(26) \quad \sum_i x_i \ln a_i = -26_e/RT + \ln a^S(\xi_i) - \ln \xi_i = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N$$

Hierin ist $a^S(\xi_i)$ durch $a^S(\xi_i) = \varphi^S(\xi_i) f^S(\xi_i)$ gegeben (s. Gl. 15a). $a^S(\xi_i)$ ist bei Temperaturen unterhalb des maximalen Schmelzpunktes durch die bereits kristallisierten Massenanteile $\varphi^k(\xi_i)$ der einzelnen Teilchenarten mitbestimmt.

Eine analytische Formulierung für den molaren Massenanteil der Kristalle leitet sich aus der nachstehenden Beziehung ab:

$$(27) \quad \varphi^S(\xi_i) = \frac{\varphi^0(\xi_i) - \varphi^k(\xi_i)}{1 - W^C}$$

$\varphi^0(\xi_i)$ den Grundmolenbruch der Teilchenart ξ_i in der Ausgangsschmelze,

$\varphi^k(\xi_i)$ bereits kristallisierter "molarer" Massenanteil der Teilchenart ξ_i

$(1-W^C)$ relativer Massenanteil der Restschmelze

und aus Gl. (27) einfach

$$(28) \quad \varphi^k(\xi_i) = \varphi^0(\xi_i) - \varphi^S(\xi_i) (1-W^C)$$

Summiert man über $\varphi^k(\xi_i)$ und verwendet Formel 28, so berechnet man für den molaren Massenanteil aller Kristalle im eutektischen System:

$$W^C = \sum_{\xi_i} \varphi^k(\xi_i) = \sum_{\xi_i} (\varphi^0(\xi_i) - \varphi^S(\xi_i) (1-W^C))$$

$$(29) \quad w^c = \frac{\sum_{\xi_i} \varphi^o(\xi_i) - \sum_{\xi_k} \varphi^s(\xi_k)}{1 - \sum_{\xi_i} \varphi^s(\xi_i)}$$

Die Summation läuft dabei über alle Teilchenarten, die Kettenkristalle ausgebildet haben. Die Berechnung der Schmelzkurven enthält folgende Schritte:

Zunächst löst man die Gleichgewichtsbedingungen (26) mit den Daten der Ausgangszusammensetzung. Die Komponente mit dem höchsten Gleichgewichtsschmelzpunkt, dem "maximalen" Schmelzpunkt des Systems, sei ξ_k . Von dieser Temperatur an beginnt das System auszukristallisieren. Nun gibt man schrittweise einen kleinen Anteil $w^c = \varphi^k(\xi_i)$ vor und berechnet aus Gl. (26) mit den neuen Konzentrationen in der Schmelze

$$(30) \quad \varphi^s(\xi_k) = \{ \varphi^o(\xi_k) - \varphi^k(\xi_k) \} / (1 - w^c)$$

$$\varphi^s(\xi_i) = \varphi^o(\xi_i) / (1 - w^c) \text{ für alle } i \neq k$$

die "Koexistenz-Temperatur". Von einer bestimmten Konzentration $\varphi^k(\xi_k)$, der eine bestimmte Temperatur nach Gl. (26) zugeordnet ist, stimmen die Koexistenz-Temperaturen der Komponente ξ_k und einer weiteren Komponente ξ_l überein*). Von hier an kristallisieren beide Teilchenarten gemeinsam. Wie im ternären Beispiel gibt man weiterhin $\varphi^k(\xi_k)$ vor und berechnet mit $\varphi^k(\xi_l)$ als Parameter $\varphi^s(\xi_k)$, $\varphi^s(\xi_l)$, $w^c = \varphi^k(\xi_k) + \varphi^k(\xi_l)$. Diese Rechnung ergibt ein bestimmtes Paar $\varphi^k(\xi_k)$ und $\varphi^k(\xi_l)$, die bei zugeordneter Koexistenztemperatur die Bedingungsgleichungen aus Gl. (26) simultan erfüllen. Die restlichen Gleichungen (26) für $i \neq k, l$ müssen wir jedesmal mitberechnen, um zu kontrollieren, von welcher Konzentration an weitere Komponenten die Bedingung

$$T(\varphi^s(\xi_k)) = T(\varphi^s(\xi_l)) = T(\varphi^s(\xi_i))$$

für irgendein $i \neq k, l$ erfüllen.

*) Im allgemeinsten Fall muß auch zugelassen sein, daß die "Schmelztemperaturen" mehrerer Teilchenarten plötzlich übereinstimmen.

kristallisieren nun drei Teilchenarten gleichzeitig (ξ_k, ξ_l, ξ_m) so muß man unter Vorgabe eines bestimmten $\varphi^k(\xi_k)$ sowohl $\varphi^k(\xi_l)$ wie $\varphi^k(\xi_m)$ als Parameter solange variieren, bis bei gleicher Temperatur die Koexistenzbedingungen (26) für die drei Teilchenarten ξ_k, ξ_l, ξ_m simultan erfüllt werden. So muß man schrittweise die Kristallisation verfolgen bis schließlich bei T_m der eutektischen Temperatur die Restschmelze "spontan" kristallisiert.

Man sieht, daß dies exakte Iterationsverfahren, das die Reihenfolge, in der die Teilchenarten kristallisieren, schrittweise ermittelt, schon sehr schnell nicht mehr anzuwenden ist. H.G. KILIAN⁴⁾ hat deshalb unter den nachstehenden Voraussetzungen ein praktikableres Näherungsverfahren angegeben:

- 1) Die verschieden langen Ketten ξ_i mit der Gewichtsverteilung $\varphi(\xi_i)$ sollen bezüglich ihrer Länge "konnektiv" kristallisieren mit den längsten Ketten bei der höchsten Temperatur beginnend.
- 2) Es soll nur ein begrenzter Wertevorrat ξ_i bestehen (Konvergenz der Verteilungsfunktionen für die Gewichts- und Zahlenteile zu langen Ketten hin).

Unter diesen Voraussetzungen können die Summationen in (29) explizit berechnet werden. Es ist in jedem Fall nur notwendig, die kürzeste, bei der Temperatur T sich gerade ausbildende Kristalldicke ξ^* zu kennen. Diese Parameter bilden in den Summationen von (29) die untere Summationsgrenze.

(3) Eutektisches System mit einer statistisch ungeordneten Kettenlängenverteilung

Eine statistisch ungeordnete Längenverteilung der Ketten kann

nach P.J. FLORY ⁷⁾ durch die folgende Funktion analytisch dargestellt werden.

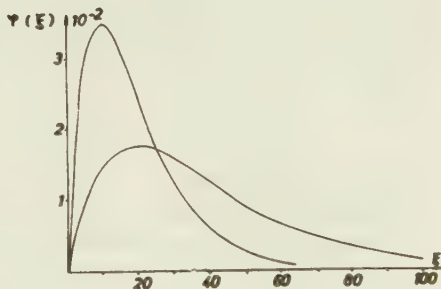
$$(31) \quad \varphi^0(\xi_1) = (1-X_A)^2 \xi_1 X_A^{\xi_1}$$

Diese Beziehung errechnet FLORY, indem er in Gedanken ein unendliches langes lineares Makromolekül durch statistisch unkorrelierte Schnitte in Teilketten zerlegt. $(1-X_A) = X_B$ ist die auf eine Mol normierte Zahl der Schnittstellen. Abb 8 zeigt zwei Beispiele einer solchen statistischen Sequenzlängenverteilung X_A .

Abb 8. Grundmolnbruch

$$\varphi(\xi) = (1-X_A)^2 \xi X_A^{\xi}$$

für zwei vorgegebene Konzentrationen X_A (0.9 und 0.95) abhängig von der Kettenlänge ξ für eine durch Gl. (31) gegebene statistisch ungeordnete Verteilung der Kettenlängen.



Für diese Verteilung sind die ersten beiden oben genannten Voraussetzungen erfüllt. Theoretisch hat die Verteilung einen Wertevorrat, der sich von $\xi = 1$ bis $\xi = \infty$ erstreckt. Wie jedoch Abb 8 zeigt, ist der Massenanteil $\varphi^0(\xi_1)$ für lange Ketten ξ_1 bald sehr klein. H.G. KILIAN schlägt hier die plausible Näherung vor: Die Verteilung soll längste Ketten $\xi_{\max}$ besitzen, deren Länge durch folgende Definitionsgleichung bestimmt wird

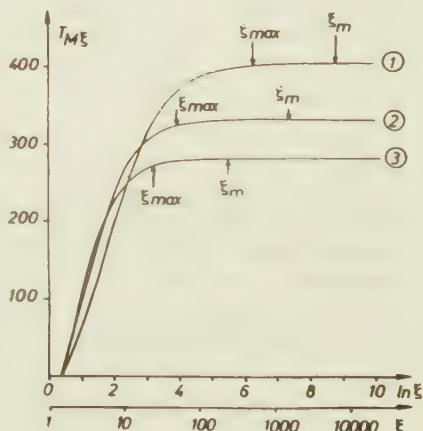
$$(32) \quad 0,01 = \sum_{\xi_1 = \xi_{\max}}^{\infty} \varphi^0(\xi_1) = X_A^{\xi_{\max}} \left((1-X_A) \xi_{\max} + X_A \right)$$

Damit schränkt man den Wertevorrat der Funktion auf den auch praktisch allein wichtigen Bereich $1 \leq \xi_1 \leq \xi_{\max}$ ein, denn die Nachweisempfindlichkeit für die Bestimmung des Kristallanteils beträgt ca. 1%.

Für eine statistisch ungeordnete Verteilung der Kettenlängen sind unter diesen Einschränkungen die Bedingungen 1 - 2 offenbar erfüllt.

Wir wollen kurz darlegen, daß die Bedingung 1 für eine statistisch ungeordnete Verteilung der Kettenlängen offenbar stets erfüllt ist. H. BAUR ²⁰⁾ hat die Schmelztemperaturen für Kettenkristalle der Dicke ξ_1 berechnet, die jeweils mit einer Vielteilchenschmelze koexistieren, die - da nur wenig Kristalle ξ_1 bestehen sollen - praktisch noch die Globalzusammensetzung des Gesamtsystems besitzen. Abb 9 gibt diese Schmelztemperaturen für eine statistisch ungeordnete Kettenlängenverteilung abhängig von ξ_1 für verschiedene Konzentrationen wieder.

Abb 9. Die Schmelzpunkte der verschieden langen Ketten eines eutektischen Vielkomponentensystems mit statistischer Längenverteilung, wobei die Kristalle verschiedener Länge mit einer Schmelze von der Ausgangskonzentration koexistieren sollen (H. BAUR ²⁰⁾). Die Kurven 1, 2 und 3 entsprechen den molaren Konzentrationen (Molenbruch) $X_A = 0.99$, $X_A = 0.90$ und $X_A = 0.80$. ξ_m Kettenlänge mit der maximalen Schmelztemperatur, $\xi_{\max}$ von uns als längste Kette der Verteilung angenommen.



Bis zu der Kettenlänge ξ_m steigen die theoretischen Schmelztemperaturen kontinuierlich an. ξ_m ist größer als $\xi_{\max}$, die letzten nachweisbaren Ketten der Verteilung⁴⁾.

Nach H.G. KILIAN⁴⁾ kristallisieren daher im zitierten Beispiel die längsten Ketten $\xi_{\max}$ stets als erste (also bei der höchsten Temperatur). Die weitere Reihenfolge, in der die verschiedenen langen Ketten sich an der Kristallisation beteiligen werden, soll von da an konsekutiv zu kürzeren Ketten führen - genau so wie man es aus der Lage der Schmelztemperaturen in der Abb 9 ableiten kann. Wie ist dies zu verstehen?

Die Konzentrationen aller in der Schmelze verbliebenen Teilchenarten, die noch nicht kristallisiert sind, ändern sich, wenn sich der Kristallanteil W^C aus den längeren Ketten gebildet hat um den gleichen Faktor $(1-W^C)$, denn es gilt nach Gl. (30)

$$(33) \quad \varphi^S(\xi_1) = \varphi^O(\xi_1) / (1-W^C) \quad \text{für alle } \xi_1 < \xi_{\max}$$

Die damit neu zu berechnenden "Koexistenztemperaturen" der Kettenkristalle ξ_1 verschieben sich deshalb alle analog. Die Reihenfolge, in welcher sich die ersten Kristalle der Dicke ξ_1 bei Koexistenz mit einer Vielteilchenschmelze der Ausgangszusammensetzung nach ausbilden sollen, bleibt also stets erhalten. Demnach kristallisiert die Teilchenart als zweite, welche in Abb 9 nach $\xi_{\max}$ die nächst höchste Schmelztemperatur besitzt. Da T_M in Abb 9 zu kürzeren Ketten hin monoton absinkt, beginnen jeweils die ersten der verschiedenen langen Ketten ξ_1 beim Abkühlen der Länge nach konsekutiv zu kristallisieren - mit den längsten Ketten bei der höchsten Temperatur beginnend.

Gerade hierdurch vereinfacht sich die Rechnung erheblich, denn wir müssen die Reihenfolge der Kristallisation der verschiedenen langen Ketten ξ_1 nicht mehr mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingungen im Einzelnen ermitteln.

Wie groß ist nun der Massenanteil der kristallisierenden Komponenten in der Restschmelze? Um diese Frage zu beantworten, müssen wir Gl. (29) für eine statistische Kettenlängenverteilung explizit angeben. Man erhält - unter Voraussetzung der konsekutiven Kristallisation - für den Kristallanteil bei der Temperatur, wo gerade die Komponente ξ^* zu kristallisieren beginnt, die Beziehung:

$$(34) \quad W^c(\xi^*) = \frac{\sum_{\xi_i = \xi^*}^{\xi_{max}} \varphi^c(\xi_i) - \sum_{\xi_i = \xi^*}^{\xi_{max}} \varphi^s(\xi_i)}{1 - \sum_{\xi_i = \xi^*}^{\xi_{max}} \varphi^s(\xi_i)}$$

In dieser Gleichung ist $\varphi^c(\xi_i)$ bekannt. $\varphi^s(\xi_i)$ kann nur aus der Gleichgewichtsbedingung 35 ermittelt werden. Nach einfacher Umformung folgt aus Gl. (35)

$$(35) \quad \varphi^s(\xi_i) = 1/f(\xi_i) \exp(-\xi_i Q + 2\sigma_s/RT + \ln \xi_i)$$

mit $f(\xi_i) = \exp(1 - \xi_i/\bar{\xi}^s)$

Mit den Abkürzungen

$$Z(T) = \exp(2\sigma_s/RT - 1) \text{ und}$$

$$Q^* = Q - 1/\bar{\xi}^s$$

folgt dann aus Gl. (35)

$$(36) \quad \varphi^s(\xi_i) = Z(T) \exp(\ln \xi_i - \xi_i Q^*)$$

Mit Gl. 45 folgt dann aus Gl. (34)

$$(37) \quad W^c(\xi^*) = \frac{\sum_{\xi_i = \xi^*}^{\xi_{max}} \varphi^c(\xi_i) - Z(T) \sum_{\xi_i = \xi^*}^{\xi_{max}} \xi_i e^{-\xi_i Q^*}}{1 - Z(T) \sum_{\xi_i = \xi^*}^{\xi_{max}} \xi_i e^{-\xi_i Q^*}}$$

In dieser Gleichung für $W^c(\xi^*)$ (dem molaren Massenanteil der Kristalle, der mit der Vielkomponentenschmelze koexistiert,

wobei ξ^* den dünnsten bestehenden Kettenkristall darstellt), kann gewöhnlich die zweite Summe im Zähler gegenüber $\sum \varphi^0(\xi)$ und natürlich erst recht im Nenner gegenüber 1 vernachlässigt werden (siehe Anhang 1). Läßt man noch die obere Summationsgrenze gegen ∞ laufen, was ja nur einen absoluten Fehler von weniger als 1% ausmacht, so erhält man für den molaren Massenanteil der Kristalle die einfache von H.G. KILIAN²⁰⁾ abgeleitete Beziehung

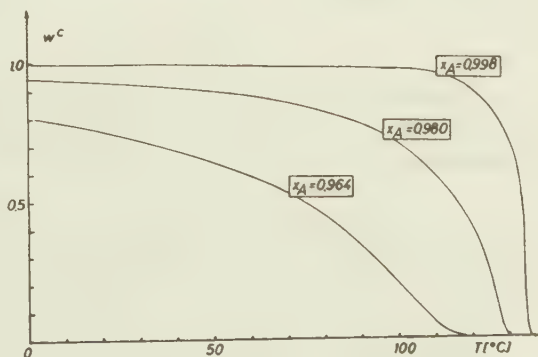
$$(38) \quad w^c(\xi^*) = \frac{\sum_{\xi_i = \xi^*}^{\xi_{max}} \varphi^0(\xi_i)}{\sum_{\xi_i = \xi^*}^{\infty} \varphi^0(\xi_i)} \approx \frac{\sum_{\xi_i = \xi^*}^{\infty} \varphi^0(\xi_i)}{\sum_{\xi_i = \xi^*}^{\infty} \varphi^0(\xi_i)}$$

$$= X_A \xi^{**} \left\{ (1-X_A) \xi^* + X_A \right\}$$

In dieser Näherung vereinfacht sich die weitere Rechnung. Wir haben den Kristallanteil $w^c(\xi^*)$ nach Gl. (38) mit einem vorgewählten ξ^* zu berechnen und dann mit der Konzentration $\varphi^0(\xi^*) / (1-w^c)$ die Gleichgewichtsbedingung (26) für die Teilchenart ξ^* zu lösen. Hieraus erhalten wir die zugeordnete Koexistenztemperatur.

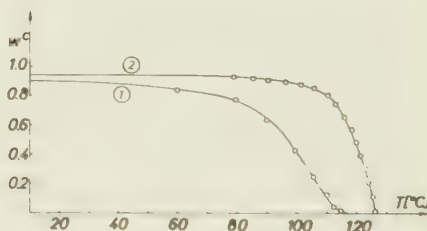
Abb 10 zeigt für verschiedene X_A berechnete Schmelzkurven für Homopolymere mit statistisch ungeordneter Verteilung der Kettenlängen.

Abb 10. Relativer Massenanteil der Kristalle A eines molekulardispersen eutektischen athermischen Vielteilchensystems abhängig von der Temperatur für verschiedene Ausgangszusammensetzungen der Vielteilchenschmelze (nach H.G. KILIAN²⁾).



Durch Experimente lassen sich diese Überlegungen bis heute nicht überprüfen, da homopolymere Vielteilchensysteme mit höherem mittleren Molekulargewicht, die nur Kettenkristalle ausbilden (keine Molekülfaltung beim Kristallisieren), nicht vorliegen. G.I. ASBACH und H.G. KILIAN^{15, 16)} konnten jedoch die Theorie mit Erfolg auf Vielteilchensysteme mit einer gaussartigen Kettenlängenverteilung anwenden (Abb 11).

Abb 11. Die Schmelzkurven von zwei bekannten Fraktionen des linearen Polyäthylens mit einer gaussartigen Kettenlängenverteilung. — Rechnung, o Experiment. Die Kurve 1 entspricht einer Fraktion mit einer mittleren Kettenlänge von 67 CH_2 -Gruppen, die Kurve 2 232 CH_2 -Gruppen, (wegen Einzelheiten der Rechnung s. G.I. ASBACH, H.G. KILIAN und F.H. MÜLLER¹⁵⁾)



Da das Experiment sehr gut wiedergegeben wird, kann man den theoretischen Grundvorstellungen sowie die Näherungen in der Rechnung als experimentell verifiziert ansehen.

Die thermodynamischen Bedingungen für das stoffliche heterogene Phasengleichgewicht von athermischen eutektischen Vielteilchensystemen aus verschiedenen langen linearen Kettenmolekülen mit endlich ausgedehnten Phasen können demnach abhängig von der Zusammensetzung vollständig formuliert werden. Phänomenologische Messgrößen, wie der maximale Schmelzpunkt und der Verlauf des Schmelzintervalls lassen sich eindeutig berechnen.

Die phänomenologische Beschreibung der Vielteilchensysteme aus linearen Ketten hat es nahe gelegt, die extensiven Zustandsgrößen ΔH und ΔS auf den periodischen Grundbaustein der Moleküle zu beziehen. Hierdurch treten die Molekülparameter ξ_1 und $\varphi(\xi_1)$ in natürlicher Weise in die phänomenologischen Formulierungen ein. Kennt man deren analytische Form, so kann man also Zustandsfunktionen sowie ganze Zustandsdiagramme von Vielteilchensystemen unter Variation von ξ_1 theoretisch ableiten. Das sind Möglichkeiten, die es in einer rein phänomenologischen Betrachtung nicht gibt.

II.3 Gehemmte Gleichgewichte

Wie bereits angedeutet kristallisieren homopolymere Vielteilchensysteme mit sehr langen Kettenmolekülen wie auch Copolymere nur partiell. Bei der Umwandlung von der flüssigen in die feste Phase friert ein bestimmtes heterogenes Phasengleichgewicht ein. Der Anteil der kristallinen Teilphase ist demnach nicht mehr allein als eine Funktion von T, H, S und $\varphi(\xi)$ zu beschreiben. Die Abweichungen vom Gleichgewichtszustand können durch zusätzliche innere, phänomenologische Parameter erfaßt werden. Diese müssen dann quantitativ zum Ausdruck bringen, daß die Proben nicht mehr vollständig kristallisiert sind.

Ein Beispiel soll zeigen, daß die inneren, phänomenologischen Zusatzparameter diese Bedingung tatsächlich erfüllen, ja daß sie in einem kristallisierten Kolloid-System aus Kettenkristallen sogar in einfacher Weise mit den Molekülparametern verknüpft werden können:

Das Einstoffsystem aus Kettenmolekülen der Länge γ soll nicht vollständig kristallisieren. Im Mittel wird daher nur der Anteil $\xi - \xi_k$ der Ketten der Länge ξ in Kettenkristalle entsprechender Dicke eingebaut. Der restliche Anteil ξ_k bleibt auf Grund innerer Hemmungen stets flüssigkeitsstrukturiert. Verändert sich der relative Anteil ξ_k/ξ , der nicht kristallisiert, unterhalb der Umwandlungstemperatur nicht mehr, so kann man mit Hilfe dieses molekularstatistischer Parameters ξ_k die Abweichungen vom Gleichgewichtszustand bei allen kristallisierten Zuständen quantitativ erfassen. Dies ist auf allgemeiner Basis von H.G. KILIAN¹⁾ nachgewiesen worden.

Für die folgenden Ableitungen müssen hiernach die nachstehenden Voraussetzungen erfüllt sein:

- 1) Die inneren Zusatzparameter ξ_k sollen nicht von der Temperatur abhängen. Die ξ_k sind also innere Strukturparameter, die

einmal eingefrorene Zustände zu tieferen Temperaturen hin kennzeichnen.

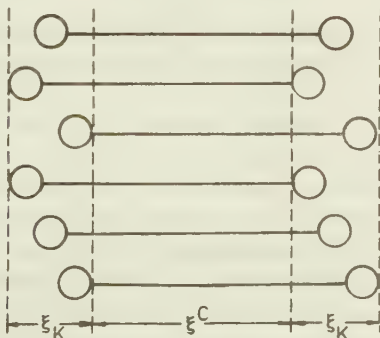
- 2) Die Abweichungen vom Gleichgewicht sollen im Fall der Vielteilchenkolloidsysteme die Reihenfolge nicht verändern, in der die Ketten unterschiedlicher Länge kristallisieren.

Wir werden in den folgenden Abschnitten derartige Abweichungen vom Gleichgewicht an Hand unterschiedlicher molekularer Modelle diskutieren. Die inneren Zusatzparameter folgen dann zwangsläufig aus einer statistischen Berechnung. Schließlich werden wir mit Hilfe der entsprechend modifizierten Zustandsfunktionen die jeweiligen gehemmten Phasengleichgewichte berechnen.

II.3.1 Die Kenngrößen eines nematisch gestörten Kristalls

In diesem Beispiel soll die unvollständige Kristallisation und damit die Abweichungen vom Gleichgewicht von homopolymeren Einstoff- und Vielteilchensystemen damit erklärt werden, daß die Kettenmoleküle nicht streng geordnet, sondern in Kettenrichtung nematisch verschoben in die Kristalle eingebaut sind (Abb 12).

Abb 12. Modell eines nematisch gestörten Kristalls aus Ketten der einheitlichen Länge ξ . Die Endgruppen sind als Kreise gekennzeichnet, alle Grundbausteine sollen auch in den Grenzzonen ξ_K auf idealen Gitterplätzen liegen.



Als Folge der nematischen Unordnung besitzen die Kettenmoleküle in den Kristallen zugleich mehr als eine Konfigurationsmöglichkeit. Damit ändert sich die Entropiedifferenz zwischen der flüssigen und der kristallinen Phase.

Den Kristallanteil sowie die Konformationsentropie nematisch gestörter Kristalle werden wir in den folgenden beiden Abschnitten zunächst für Einstoffsysteme und später dann auch bei Vielteilchensystemen berechnen.

II.3.1.1 Einstoffsystem mit nematisch gestörten Kristallen

Für ein Einstoffsystem aus linearen stereoregular aufgebauten Kettenmolekülen der Länge ξ ist das Modell eines nematisch gestörten Kristalls in Abb 12 dargestellt. Wir unterscheiden einen Kristallkern ξ^c und longitudinale Grenzonen ξ_k zu beiden Stirnseiten des Kristallkerns. Im Bereich des Kerns sind alle Gitterzellen mit Molekülbausteinen besetzt, im Bereich der Grenzschicht bilden sich wegen der nematischen Störungen viele Leerstellen im Gitter. Wir berechnen zunächst für dieses Modell den Kristallanteil aus dem Verhältnis der Leerstellen zu den besetzten Gitterplätzen.

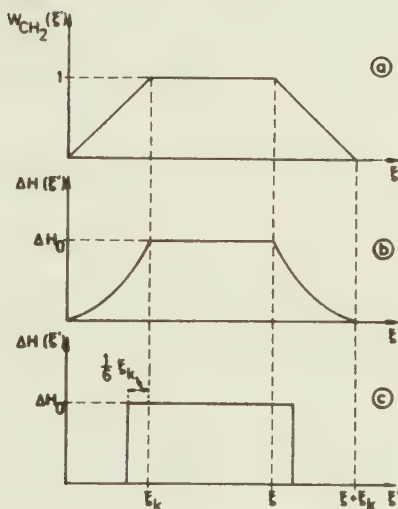
a) Schmelzenthalpie und Kristallanteil eines nematisch gestörten Kettenkristalls aus Ketten einheitlicher Länge

Wir berechnen zunächst die Wahrscheinlichkeit dafür, wie sich die Gitterplätze im nematischen Kristall in longitudinaler Richtung besetzen. Hierzu treffen wir die wesentliche Voraussetzung, daß in allen unterschiedlichen Translationslagen stets alle Grundsegmente der Ketten auf Gitterplätzen liegen und alle Translationslagen a priori gleichwahrscheinlich sind. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß einer der Gitterplätze besetzt ist, nennen wir W_{CH_2} . Wir finden dann für die Besetzungswahrscheinlichkeit an einer beliebigen Stelle ξ' (s. Abb 13):

$$(39) \quad w_{CH_2}(\xi') = \begin{cases} \xi / \xi_K & \text{für } \xi' \leq \xi_K \\ 1 & \text{für } \xi_K < \xi' < \xi \\ (\xi + \xi_K - \xi') / \xi_K & \text{für } \xi \leq \xi' \leq \xi + \xi_K \end{cases}$$

Abb. 13.

- a) Wahrscheinlichkeit $w_{CH_2}(\xi')$ von Gl. (39)
- b) Verlauf der Schmelzenthalpie pro Grundeinheit und
- c) vereinfachtes Zweiphasen-Ersatzmodell für die Beschreibung eines nematisch gestörten Einkristalls.



Die latente Schmelzenthalpie des nematischen Kettenkristalls berechnen wir nun einfach aus den Paarwechselwirkungen der ersten lateralen Nachbarn im Kristallgitter. Wir denken uns hierzu die Kettenenden jeweils gestreckt mit allen Grundsegmenten auf Gitterplätzen angeordnet. Die Besetzung der Nachbarplätze eines beliebig ausgewählten Segmentes der Bezugsreihe erfolgt nach Voraussetzung unkorreliert zu den lateralen Nachbarn. Damit aber finden wir für die Besetzungswahrscheinlich-

keit der Z lateralen Gitterplätze des Segmentes ξ den nachstehenden Zusammenhang (Abb 13 b).

$$w_Z(\xi) = Z \frac{\xi'}{\xi_K} \frac{\xi}{\xi_K}$$

Wir müssen nun noch über die verschiedenen ξ in den beiden longitudinalen Grenzschichten des nematischen Kristalls integrieren. Hiermit erhalten wir für die Kettenenden in den Grenz- zonen den mittleren Beitrag zur latenten Schmelzwärme (bezogen auf eine Kette):

$$(40) \quad \Delta H_K = 2 \frac{\Delta H_0}{2Z} \cdot Z \int_c^{\xi_K} \left(\xi' / \xi_K \right)^2 d\xi'$$

$$(41) \quad \Delta H_K = \frac{1}{3} \xi_K \Delta H_0$$

Hier haben wir die Summation näherungsweise durch eine Integration ersetzt und angenommen, daß die Paare Segment - Leerstelle bzw. Leerstelle - Leerstelle keinen Beitrag zur Schmelzenthalpie geben.

Addiert man die Schmelzenthalpie des Kristallkerns zu (40) hinzu, so ergibt sich als gesamte Schmelzenthalpie eines nematisch ge- störten Kristalls aus einheitlichen Kettenmolekülen der Länge im Mittel

$$(42) \quad \Delta H(\xi) = \Delta H_0 \left(\xi - 2/3 \xi_K \right)$$

Für alle extensiven Messgrößen kann man das in Abb 13 c darge- stellte Zweiphasen-Ersatzmodell zugrundelegen. Danach besitzt ein nematisch gestörter Kettenkristall im Mittel den folgenden kristallisierten Massenanteil:

$$(43) \quad w^0(\xi) = \frac{\xi - 2/3 \xi_K}{\xi} = 1 - \frac{2 \xi_K}{3 \xi}$$

Dieser molare Massenanteil der Kristalle kennzeichnet den nicht mehr ideal kristallisierten Kettenkristall über ein Zweiphasen-Ersatzmodell. Dieser Näherungsschritt ist für alle folgenden thermodynamischen Betrachtungen von wesentlicher Bedeutung. Er erlaubt es, einfache heterogene Phasengleichgewichte im Ersatzsystem zu formulieren. Die Abweichungen vom Gleichgewicht werden über den Parameter ξ_k als Abweichungen vom einfachen heterogenen Gleichgewicht aufgefasst. Spezielle Hemmungen fixieren die Ketten im nematischen Kettenkristall im Augenblick der Entstehung. Diese Hemmungen fixieren die Kettenlängen im Kettenkristall ein. Es soll bei tieferer Temperatur keine Möglichkeit von Nachwirkungen auf das Gleichgewicht hin geben. Damit wird die Beschreibung der kristallisierten Zustände bei Kenntnis von ξ_k für alle Temperaturen $T < T_M$ eindeutig.

b) Die Änderung der nematischen Entropie in der Kristallphase

Im Fall eines Gleichgewichtskristalls gab es für ein Kettenmolekül der Länge ξ nur eine Konformationsmöglichkeit, um in den Kristall eingebaut zu werden. Lassen wir jedoch in dem Beispiel eines nematisch gestörten Kristalls eine gleichwahrscheinliche, nematische Schwankung der Lage in Richtung der Kettenachse um ξ_k zu, so ergeben sich für eine Kette der Länge ξ im Mittel nunmehr $\xi_k + 1$ Lagemöglichkeiten, im Kristall. Mit Hilfe der bekannten Beziehung $S = R \ln \Omega$ folgt für die nematische Konformationsentropie im Kristall anstelle von Gl. (8)

$$(44) \quad S_{k\xi}^k = R \ln (\xi_k + 1)$$

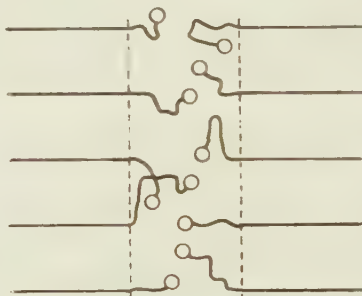
c) Der Schmelzpunkt eines nematisch gestörten Kristalls

Für das in Abb 12 dargestellte Beispiel, bei welchem alle Kettenenden in der Grenzzone gestreckt sind und bei welchem außerdem alle Kettensegmente noch auf idealen Gitterplätzen liegen, haben wir damit alle Abweichungen vom Gleichgewichtszustand durch den

Parameter $\sum_k$ molekularstatistisch berücksichtigt.

Dieses Modell beschreibt jedoch sicher keinen wirklichkeitsnahen Zustand. Wenn sich ein solcher nematisch gestörter Kristall ausbildet, werden die nicht zur kristallinen Phase zählenden Grundsegmente nicht mehr auf idealen Gitterplätzen liegen, sondern flüssigkeitsstrukturiert sein. Die in den longitudinalen Grenz-zonen liegenden Kettenenden krümmen und verknäulen sich (Abb 14).

Abb 14. Schematische Darstellung der Grenz-zonen zweier nematisch gestörter Kristalle, wobei die Kettenenden nicht mehr auf idealen Gitterplätzen liegen, sondern Flüssigkeitsstruktur besitzen.



Dies ändert die Konfigurationsentropie eines solchen Kristalls. Man kann in bestimmten Fällen ^{*)} - wenn man die Abschätzung von H.G. ZACHMANN ⁸⁾ zugrundelegt - wahrscheinlich machen, daß sich die Konfigurationsentropie verknäulter, am Kristall fixierter Kettenenden nicht wesentlich von der Konfigurationsentropie "freier" Kettenstücke derselben Länge unterscheidet. Dann berechnen wir für die gesamte Entropiedifferenz zwischen nematischem Kettenkristall und Flüssigkeit mit Hilfe des Zweiphasenmodells anstelle von Gl. (9)

^{*)} Für die von uns später diskutierten Werte von $\sum_k$ ist diese Vernachlässigung in erster Näherung zu rechtfertigen.

$$(45) \quad \Delta S_{\xi} = \xi \Delta S_{i0} + R \left\{ \ln \xi + (\xi - 1) \ln \frac{\xi - 1}{e} \right\} - \frac{2}{3} \xi_K \Delta S_{i0} - R \left\{ \ln (\xi_K + 1) + \frac{2}{3} \xi_K \ln \frac{\xi - 1}{e} \right\}$$

$$(46) \quad \Delta S_{\xi} = \left(\xi - \frac{2}{3} \xi_K \right) \Delta S_{i0} + R \left\{ \ln \frac{\xi}{\xi_K + 1} + \left(\xi - \frac{2}{3} \xi_K - 1 \right) \ln \frac{\xi - 1}{e} \right\}$$

Für den Schmelzpunkt eines nematisch gestörten Kristalls in einem Einstoffsystem mit Ketten der Länge ξ folgt mit Gl. (42) und (45)

$$(47) \quad T_M(\xi) = \frac{1 - 2b_e / (\xi - \frac{2}{3} \xi_K) \Delta H_0}{1/T_M^{\infty} + R / (\xi - \frac{2}{3} \xi_K) \Delta H_0 \ln \frac{\xi}{\xi_K + 1}}$$

Eine nematische Störung der Kettenkristalle beeinflusst also nicht nur den maximalen Kristallanteil, sondern verändert auch den Schmelzpunkt des Systems. Dies ist die Folge davon, daß die diskutierten Kettenkristalle in Richtung der Kettenachsen **e n d l i c h e** Ausdehnung besitzen.

Der nematisch gestörte Kettenkristall aber stellt ein theoretisches Modell dar, das nicht verwirklicht ist. Erst in eutektischen Vielteilchensystemen können die dem Modell zugrundeliegenden Vorstellungen - freilich in komplizierterem Zusammenhang - durch passende Experimente getestet werden.

II.3.1.2 Eutektische athermische homopolymere Vielteilchensysteme mit nematisch gestörten Kristallen

Wie im Einstoffsystem wollen wir jetzt die phänomenologischen Zustandsfunktionen und Messgrößen für ein eutektisches, athermisches, homopolymeres Vielteilchensystem mit nematisch gestörten Kristallen berechnen. Die Teilchenarten des Homopolymersystems sind die in einer Längenverteilung vorliegenden Ketten. Wir postulieren zunächst noch, daß alle verschieden langen Ketten bei der Kristallisation streng fraktioniert werden. In den nematisch gestörten Kettenkristal-

ten kommen daher hier nur gleichlange Ketten vor. Es besteht also eine Kristalldickenverteilung. Für eutektische, athermische Vielteilchensysteme mit einer Kettenlängenverteilung, müssen wir so zusätzlich vereinbaren, so und wie die Dicke der Grenzzonen im Mittel von der Dicke der Kettenkristalle abhängt. Im folgenden werden zwei Möglichkeiten diskutiert:

- a) Die Länge der Grenzzonen ist von der Dicke der Kettenkristalle unabhängig ($\xi_k = \text{const}$)
- b) Die Länge der Grenzzone ist proportional zur Dicke der Kettenkristalle ($\xi_k = A \xi_i$ ($A > 1$)).

Für diese beiden Modelle werden wir jetzt die thermodynamischen interessanten Beziehungen eutektischer, athermischer Vielteilchensysteme herleiten.

a) Dicke der Grenzzone unabhängig von der Dicke der Kettenkristalle

Zunächst wollen wir die Schmelzenthalpie berechnen. Für die latente Schmelzenthalpie des eutektischen Vielteilchensystems mit nematischen gestörten Kristallen folgt nach Gl. (42)

$$(48) \quad \Delta H = \sum_{\xi_i} \Delta H(\xi_i) n^0(\xi_i) - \Delta H_0 \sum_{\xi} n^0(\xi) \left(\xi - \frac{A}{2} \xi_n \right)$$

Daraus folgt für den Massenanteil der Kristalle

$$(49) \quad w^0(\xi^*) = \frac{\sum_{\xi^*} \Delta H(\xi_i) n^0(\xi_i)}{\sum_{\xi_i} \Delta H_0 \xi_i n^0(\xi_i)}$$

wobei $\sum_{\xi_i}$ Summation über alle ξ_i

und $\sum_{\xi^*}$ Summation nur über die kristallisierten ξ_i

Die Reihenfolge der Kristallisation wird durch die diskutierten Abweichungen vom idealen Gleichgewichtsfall nicht verändert. So ergibt sich im Spezialfall einer statistisch ungeordneten Kettenlängen-

verteilung für den molaren Anteil der kristallinen Phase bei der Temperatur, bei der als kürzeste Kette gerade die Länge ξ^* kristallisiert.

$$w^0(\xi^*) = \frac{\sum_{\xi^*} \varphi(\xi) (1 - \frac{2}{3} \xi_k / \xi)}{\sum_{\xi} \varphi(\xi)}$$

$$(50) \quad w^0(\xi^*) = X_A^{\xi^*} \left\{ (1 - X_A) (\xi^* - 2/3 \xi_k) + X_A \right\}$$

Die analytische Formulierung der n e m a t i s c h e n Konformationsentropie in den Kettenkristallen ist bei konstanter Grenzzone für jede der verschiedenen dicken Kettenkristalle dieselbe wie in Gl. (44).

Mit diesen Vorkenntnissen können wir die G l e i c h g e w i c h t s b e d i n g u n g e n für die Ersatzsysteme nematisch gestörter eutektischer, athermischer Vielteilchensysteme ableiten. Vernachlässigen wir, wie im Fall des Einstoffsystems, wieder für die Kettenenden außerhalb des Ersatzkristalls die Unterschiede in der Konfigurationsentropie zwischen einer "freien" und einer (am Kristall) fixierten Kette, so ergeben sich aus den Gln. (42, 46) und (48) die Koexistenzbedingungen

$$(51) \quad (\xi_i - 2/3 \xi_k) Q - 26_e / RT + \ln a^B(\xi_i) - \ln \frac{\xi_i}{\xi_k + 1} = 0$$

(i = 1, 2 ... N)

Für eine bekannte Verteilung der Kettenlängen sowie bei bekannter Reihenfolge, in welcher die Teilchenarten beim Abkühlen zum ersten Male kristallisieren, lassen sich wie im Gleichgewichtsfall der maximale Schmelzpunkt und der Massenanteil der Kristalle abhängig von der Temperatur berechnen.

b) Dicke der Grenzzone proportional zur Dicke der Kettenkristalle

Für das zweite Beispiel einer zur Kettenlänge ξ_i proportionalen Dicke der Grenzzone ($\xi_k = A \xi_i$) ergeben sich analoge Beziehungen, wenn wir in den Gln. (42, 48) und (51) nur jedesmal anstelle von ξ_k den Wert $A \xi_i$ einsetzen. Für den Kristallanteil erhält man

$$(52) \quad W^c(\xi^*) = \frac{2/3 A \sum_{\xi} \xi n^c(\xi)}{\sum_{\xi_i} \xi u^c(\xi)}$$

Im speziellen Fall einer statistisch ungeordneten Kettenlängenverteilung errechnet man anstelle von Gl. 50

$$(52a) \quad W^c(\xi^*) = (1 - 2/3 A) X_A \xi^* ((1 - X_A) \xi^* + X_A)$$

Die Konformationsentropie ergibt sich

$$(53) \quad S_k^c \xi_i = R \ln (A \xi_i + 1)$$

Die Gleichgewichtsbedingungen lauten dann

$$(54) \quad (1 - 2/3 A) \xi_i Q - 2\theta_e / RT + \ln a^B(\xi_i) - \ln \frac{\xi_i}{A \xi_i + 1} = 0$$

Die Modelle mit nematisch gestörten Kettenkristallen in einem eutektischen Vielteilchensystem können e n d l i c h e K r i s t a l l a n t e i l e erläutern. Ob man Experimente tatsächlich mit einem einzigen inneren Zusatzparameter ξ_k beschreiben kann, muß erst geprüft werden. Der innere Zusatzparameter ξ_k bzw. A bestimmt sich in diesem Fall zunächst allein aus der Anpassung der Rechnung bei tiefsten Temperaturen, wenn der Kristallanteil "maximal" ist. Schmelzkurve $W^c(T)$ sowie Schmelztemperatur des eutektischen Vielteilchensystems müssen dann aber o h n e j e d e V e r ä n d e r u n g der phänomenologischen Parameter

quantitativ berechenbar sein.

Wir wollen jetzt jedoch - als logische Folgerung der nematischen Störungen in den Kettenkristallen - noch eine weitere Komplikation berücksichtigen, nämlich die Möglichkeit, daß Ketten unterschiedlicher Länge in begrenztem Umfang in denselben Kettenkristall eingebaut werden können.

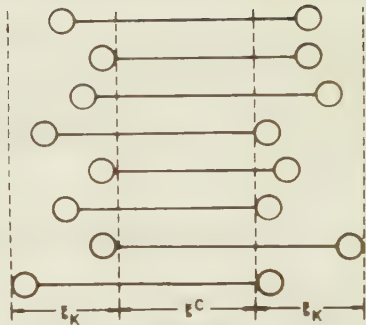
II.3.2 Die Kenngrößen eines eingefrorenen Vielteilchen-Kettenkristalls

Zusätzlich zur nematischen Störung in den Kettenkristallen wollen wir als weitere Abweichung vom Gleichgewicht in eutektischen athermischen Vielteilchensystemen zulassen, daß verschieden lange Kettenmoleküle in begrenztem Umfang in ein und denselben Kettenkristall eingebaut werden können. Wir heben also die vollständige Kristallisationsentmischung im eutektischen System in vorzugebenden Grenzen auf. Ein solcher Kristall soll jedoch, wenn er sich einmal gebildet hat, auch seine Zusammensetzung nicht mehr ändern. Die Mischung der Teilchen im Kettenkristall bleibt im Gegensatz zu einem idealen Mischkristall fixiert. Daher nennen wir einen solchen Kristall einen "e i n g e f r o r e n e n V i e l t e i l c h e n - K e t t e n - k r i s t a l l".

Um diese phänomenologische Kenngrößen eines solchen Systems berechnen zu können, müssen wir mit Hilfe von Modellvorstellungen über die Mischung der Teilchenarten in den Kettenkristallen verfügen.

Wir wollen an einem einfachen Modell für einen Vielteilchenkristall zunächst einige allgemeine Begriffe klären und Voraussetzungen formulieren, die für die nachfolgenden Rechnungen wesentlich sind. In Abb 15 ist schematisch ein Kettenkristall dargestellt, in welchem verschieden lange Kettenmoleküle "relativ ungeordnet" eingebaut sind. Wie beim nematisch gestörten Kristall erkennen wir zwei unterschiedliche Ordnungsbereiche:

Abb 15. Modell eines
nematisch gestörten
Vielteilchenkristalls,
 ξ^c = kürzeste einge-
baute Kette und $\xi^c +$
 ξ_k = längste eingebaute
Kette.



- a) Einen Kristallkern der Dicke ξ^c , in welchem keine Endgruppen liegen und dessen Gitterplätze mit Grundeinheiten voll besetzt sind, sowie
- b) zwei anschließende Grenzzonen der Dicke ξ_k , in denen die Endgruppen liegen und deren Gitterplätze nur zum Teil besetzt sind.

ξ_u sei die kürzeste, ξ_o die längste in einem Kristall eingebaute Kette, Wir wollen alle Überlegungen speziell auf eine statistisch ungeordnete Kettenlängenverteilung beziehen. Dann können wir ohne Einschränkung der Allgemeinheit annehmen, daß auch alle anderen Kettenlängen zwischen ξ_u und ξ_o in dem betrachteten Kristall vorkommen.

Als eine für das Folgende zweckmäßige Größe wollen wir einen Kettenparameter ξ_m durch den folgenden Ausdruck definieren:

$$\xi_m = \frac{\xi_u + \xi_o}{2}$$

ξ_m ist nur dann mit der mittleren Kettenlänge identisch, wenn alle Kettenlängen zwischen ξ_u und ξ_o gleich häufig im Kristall vorkommen.

Der Kettenparameter ξ_m soll dazu dienen, die Kettenkristalle zu charakterisieren: Das Symbol ξ_m^k kennzeichnet den Kettenkristall, in dem Kettenlängen zwischen ξ_o und ξ_u vorkommen.

Die nematische Verschiebung der verschiedenen in einen Kristall eingebauten Kettenmoleküle wollen wir durch die folgende Vereinbarung vorgeben:

Die kleinste eingebaute Kette ξ_u soll den "glatten" Kristallkern bestimmen, d.h. $\xi_u = \xi^c$. Solange der Kettenkristall nicht "gekrümmte" Gestalt annimmt, bedeutet dies, daß die Ketten der Länge ξ_u nematisch nicht verschoben sein können. Die übrigen Ketten ξ_i ($\xi_u < \xi_i \leq \xi_o$) haben dagegen die Möglichkeit innerhalb eines Bereichs $\xi_i - \xi^c$ nematisch schwankende Lagen einzunehmen. Hierdurch werden longitudinale Stirnflächen mit Löchern aufgebaut (s. Abb 15).

Als den wesentlichen Parameter für die Charakterisierung eines Vielteilchenkristalls definieren wir die "Breite der Mischung".

Hierdurch wird die obere Grenze der longitudinalen Grenzschichten

k festgelegt. Für die Breite M ($M = \xi_o - \xi_u$) wollen wir zwei verschiedene Vereinbarungen treffen und beide molekularstatistisch durchrechnen.

1. $\xi_o - \xi_u$ ist unabhängig von ξ_m d.h. $M \cdot \xi_m = \text{const.}$ bzw.
 $M = 2a + 1$ (Diese Schreibweise ist für das folgende vorzuziehen ξ_u und ξ_o sind dabei gegeben doch $\xi_u = \xi_m - a$, $\xi_o = \xi_m + a$)
2. $\xi_o - \xi_u$ ist proportional zu ξ_m d.h. $M = A \xi_m$, bzw. $M = 2B \xi_m + 1$

Im ersten Fall wollen wir von einer konstanten, im zweiten Beispiel von einer proportionalen Mischungsbreite sprechen.

II.3.2.1 Die "Schmelzmischungsentropie"

Es ist vernünftig, die Mischung der verschieden langen Ketten desselben chemischen Grundaufbaues in einem Kettenkristall wie in der Vielteilchenschmelze als athermisch anzusehen. Für die partielle molare Mischungsentropie eines athermischen Vielteilchensystems gilt allgemein Gl. (15).

Für ein athermisches Vielteilchensystem, das eingefrorene Vielteilchenkristalle aufbaut, berechnen wir dann den folgenden partiellen Mischungsbeitrag zur Schmelzentropie:

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{mix } \xi_i} &= S_{\text{mix } \xi_i}^S - S_{\text{mix } \xi_i}^K \\ &= R \ln a^S(\xi_i) - R \ln a^K(\xi_i) \\ (55) \quad \Delta S_{\text{mix } \xi_i} &= R \ln (a^S(\xi_i) / a^K(\xi_i))\end{aligned}$$

Die Mischungsentropie nimmt also im gestörten Vielteilchensystem ($a^K(\xi_i) < 1$) im Vergleich zur Situation im thermodynamischen Gleichgewicht ab.

Wir berechnen im folgenden das Verhältnis der Aktivitäten $a_m^S(\xi_i) / a_m^K(\xi_i)$ für die Ketten ξ_i in einem bestimmten Vielteilchenkristall ξ_m^k und die dazugehörige Restschmelze. Die Aktivität $a(\xi_i)$ ist durch $a(\xi_i) = \varphi(\xi_i) f(\xi_i)$ definiert. Wir müssen daher gemäß Gl. (15) $\varphi^K(\xi_i)$, den in einem bestimmten Kristall ξ_m^k eingebauten Anteil der Teilchenart ξ_i , sowie die mittlere in diesen Kristall eingebaute Kettenlänge kennen. Hierzu betrachten wir einen bestimmten Kristall ξ_m^k , der aus verschiedenen langen Kettenmolekülen aufgebaut wird. Bei einer Mischungsbreite $M = \xi_o - \xi_u$ ergeben sich die kürzeste und die längste in diesem Kristall eingebaute Sequenz per Definition zu:

$$\begin{aligned}\xi_u &= \xi_m - M/2 \\ \xi_o &= \xi_m + M/2\end{aligned}$$

Damit ist jedoch die Häufigkeit, mit der einzelne Kettenmoleküle in die verschiedenen Kristalle eingebaut werden, noch nicht erfaßt. Diese Häufigkeitsverteilung müssen wir postulieren. Wir wollen zwei Grenzfälle diskutieren.

(X) In einem Kristall der Dicke ξ_m^k treten die verschieden langen Ketten ξ_i

der Konzentration der Salpetersäure. Unsere Untersuchungen wurden bei 80° C in rauchender Salpetersäure ausgeführt. Bei Langzeiterperimenten mußte dabei alle 48 Stunden die Salpetersäure erneuert werden. Nach Abbruch der Oxydation wurde der abgebaute Rest in H₂O gewaschen, danach 8 Stunden in einer Soxhlet-Apparatur mit Aceton extrahiert und schließlich 24 Stunden unter Vakuum bei 60° C getrocknet.

IV.2 Die physikalischen Experimente

Wir beschreiben zunächst die verwendeten Versuchsanordnungen und geben dann die jeweiligen Auswertverfahren an.

IV.2.1 Die Versuchsanordnungen

IV.2.1.1 Das Differentialkalorimeter

Die Methode der Differenz-Thermoanalyse arbeitet im Gegensatz zur DSC-Methode (differential scanning method) mit einer konstanten Aufheizgeschwindigkeit. Die Probe und ein Phantom werden mit konstanter Geschwindigkeit aufgeheizt. Bei Umwandlungen in der Probe (Kristallumwandlungen, Phasenübergänge etc.) wird lokal zusätzliche Wärme kurzzeitig verbraucht, um die latente Wärmetönung auszugleichen. Dies führt zu geringen Temperaturdifferenzen zwischen Probe und Phantom, die über Kupfer-Konstantan-Thermoelemente als Differenzspannung auf eine empfindliche Registrierungseinstellung gegeben wird (Kipp & Zonen-Schreiber, Vollausschlag 5 10⁻³ mV). Die Aufheizgeschwindigkeit betrug bei allen Experimenten 0,4°/min die Probeneinwaage schwankte je nach Kristallanteil zwischen 20 und 50 mg.

Das für unsere Messung verwendete Differenz-Kalorimeter wurde von H.G. KILIAN²³⁾ aus dem von H. MARTIN und F.H. MÜLLER²¹⁾ entworfenen Typ weiterentwickelt. Der Aufbau ist von H.G. KILIAN²³⁾ ausführlich beschrieben worden.

IV.2.1.2 Die Röntgenweitwinkelapparatur

Die Röntgenstrahlung wird von einem hochstabilisierten Röntgenerators Müller - Mikro 1011 mit einer Dosiskonstanz von 0,5% erzeugt. Wir verwendeten durchgehend Feinfokusströhen mit Kupferanode, die eine hohe spezifische Belastbarkeit besitzen. (30 kV und 26 mA). Die Messungen im Weitwinkelbereich führten wir mit einem Philips-Norelco-Goniometer mit Proportionalzähler durch. Die Röntgenstrahlung wird am Austrittsfenster mit einer Nickelfolie vorgefilitert. Die elektronische Registrierung der Streustrahlung enthält neben einem Verstärkerenteil eine Diskriminatorschaltung, die es erlaubt, die restliche Bremsstrahlung sowie die $K\beta$ -Strahlung vollständig auszufiltern.

IV.2.1.3 Die Röntgenkleinwinkelapparatur

Messungen im Kleinwinkelbereich (bis 10^{-4} rad Grenzauflösung) erfordern eine besondere Einrichtung. Wir verwendeten dazu eine KBAWK-Kamera mit Spaltblenden (22). Wieder wird zunächst der $K\beta$ -Eigenstrahl mit Hilfe einer Nickelfolie ausgefilitert. Der nahezu monochromatische Primärstrahl passiert dann das Blendensystem, (Eingangsblende 40%) bevor er auf die Probe trifft. Die Streustrahlung wird von einem gut temperierten Proportionalzähler registriert, anschließend verstärkt, diskriminiert und integriert von einem Schreiber aufgezeichnet. Um die parasitäre Streustrahlung möglichst gering zu halten, werden das Blendensystem sowie die gesamte Basis zwischen der Probe und dem Zählrohr evakuiert. Die Grenzauflösung beträgt ca. 10 000 Å. Die Streustrahlung kann abhängig vom Streuwinkel χ automatisch registriert werden. Ein Motor hebt über eine Spindel die gesamte Basis sowie das Zählrohr mit regelbar konstanter Geschwindigkeit von Winkeln $\chi < 0$ über den Primärstrahl hinweg zu höheren Beugungswinkeln. Der Drehpunkt der Basis liegt auf Probenhöhe.

b) Proportionale Mischungsbreite

α) Die Ketten ξ_i ($\xi_m (1 - B) \leq \xi_i \leq \xi_m (1 + B)$) werden zahlenmäßig gleich häufig in den Kristall ξ_m^k eingebaut.

$$(58) \quad \frac{a_m^s(\xi_i)}{a_m^k(\xi_i)} = \frac{f_m^s(\xi_i)}{f_m^k(\xi_i)} \cdot \frac{n^0(\xi_i)}{\sum_{\xi_i = \xi_m/(1+B)}^{\xi_i/(1-B)} n^0(\xi_i)} \cdot \frac{\xi_m (2B\xi_m^{-1})}{1 - w_F^c} \sum_{\xi_i = \xi_m/(1+B)}^{\xi_m} n^0(\xi_i)$$

mit $\xi_i = \xi_m/(1+B)$

$$\frac{f_m^s(\xi_i)}{f_m^k(\xi_i)} = \exp \left\{ \xi_i \left(\frac{1}{\xi_m^k} - \frac{1}{\xi_m^s} \right) \right\}$$

β) Die Ketten ξ_i ($\xi_m (1 - B) \leq \xi_i \leq \xi_m (1 + B)$) werden zahlenmäßig entsprechend ihrer Häufigkeit in der Schmelze eingebaut.

$$(59) \quad \frac{a_m^s(\xi_i)}{a_m^k(\xi_i)} = \frac{f_m^s(\xi_i)}{f_m^k(\xi_i)} \cdot \frac{\xi_m + 1 - \xi_i/(1+B)}{1 - w_F^c} \cdot \frac{\xi_m (1+B)}{\sum_{\xi_i = \xi_m(1-B)}^{\xi_m(1+B)} n^0(\xi_i) \frac{\xi_i}{2B\xi_i + 1}}$$

mit $\frac{f_m^s(\xi_i)}{f_m^k(\xi_i)} = \exp \left\{ \xi_i \left(\frac{1}{\xi_m^k} - \frac{1}{\xi_m^s} \right) \right\}$

Dabei bedeuten in den Gl. (56 - 59):

$\bar{\xi}_m^s$ mittlere Kettenlänge in der Schmelze

$\bar{\xi}_m^k$ mittlere Kettenlänge im Vielteilchenkristall

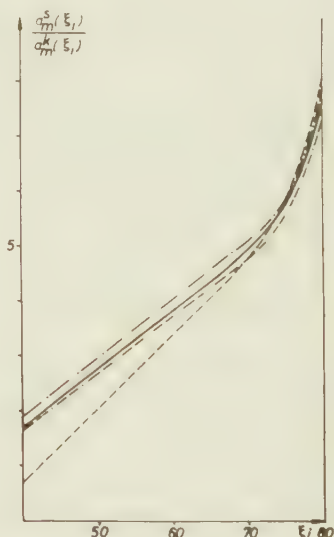
$(1 - w_F^c)$ Massenanteil der Restschmelze

Die Bestimmungsgleichungen für $\bar{\xi}_m^s$, $\bar{\xi}_m^k$ und w_F^c sind im Anhang 2 (Gl. 2.12, 2.14 und 2.15) explizit aufgeführt.

Dies Verhältnis der Aktivitäten hängt in allen vier behandelten Fällen sehr ähnlich von ξ_i ab. In Abb 16 sind für das Beispiel einer statistischen ungeordneten Kettenlängenverteilung die nach den Gln. (56 - 59) berechneten $a_m^s(\xi_i) / a_m^k(\xi_i)$ dargestellt. Wie man erkennt, ergeben sich nur im Modell a, α zu den kürzeren eingebauten Ketten hin kleine Unterschiede. Da die Beispiele b, α bzw. b, β mit α, β zusammenfallen, beschränken wir uns in den folgenden Beobachtungen auf die Modelle a, α und b, α .

Abb 16. Verhältnis der Aktivitäten $a_m^s(\xi_i) / a_m^k(\xi_i)$ für die hier vorgeschlagenen Modelle berechnet nach den Gln. (56, 57, 58) und (59) für eine statistisch ungeordnete Verteilung.

$X_A = 0,95, \xi^* = 60$
 $2a + 1 = 2B \xi^* + 1 = 40$
 - - - - a, α
 ———— a, β
 - . - . - b, α
 - - - - b, β



II.3.2.2 Die nematische Konformationsentropie

Für die nematische Konformationsentropie erhalten wir auf Grund der eingangs getroffenen Vereinbarung für jede Kette ξ_i in einem bestimmten Vielteilchenkristall ξ_m^k bei konstanter Mischungsbreite:

$$(60) \quad S_{k \xi_i}^k = R \ln \left\{ \xi_i - (\xi^* - \xi_k) + 1 \right\}$$

bzw. bei proportionaler Mischungsbreite:

$$(61) \quad S_{k \xi_i}^k = R \ln \left\{ \xi_i - (\xi^* - B \xi^*) + 1 \right\}$$

Die partielle molare Mischungsentropie und die partielle molare Konformationsentropie lassen sich in allen Modellen für jede Teilchenart exakt ausrechnen. Um jedoch die Schmelzenthalpie und den Massenanteil der kristallinen Phase angeben zu können, müssen wir, wie schon im Beispiel des nematisch gestörten Kristalls, molekularstatistische Mittelwerte für die Kristallphasen berechnen. Mit der Kenntnis der Mittelwerte kann dann ein einfaches Zweiphasenmodell als statistisch ausgemitteltes Ersatzmodell allen weiteren Rechnungen zu Grunde gelegt werden (Koexistenzbedingung), Berechnung des gesamten Massenanteils der Kristalle).

Auf diesem Wege ergeben sich aber für eingefrorene Vielteilchenkristalle immanente Schwierigkeiten, auf die wir im folgenden Kapitel eingehen müssen.

II.3.3 Thermodynamik quasieutektischer homopolymerer Vielteilchensysteme mit eingefrorenen Vielteilchenkristallen

Die Existenz eines eingefrorenen Vielteilchenkristalls in einem an sich eutektischen Vielteilchensystem ist von grundlegender Bedeutung: Derartige Systeme bleiben auch im Falle des gehemmten Gleichgewichtes im Prinzip eutektische Systeme. Man kann daher - wie im klassischen eutektischen Vielteilchensystem, das sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet - alle interessierenden thermodynamischen Funktionen berechnen.

Nur muß der eingefrorene Vielteilchenkristall in solchem Fall die nachstehende "Simultan-Bedingung" erfüllen:

Die Koexistenzbedingungen zwischen Vielteilchenkristall und Vielteilchenschmelze müssen für alle in dem Vielteilchenkristall eingebauten Ketten bei derselben Temperatur, der Schmelztemperatur des Vielteilchenkristalls, erfüllt sein.

Diese $M + 1$ Koexistenzbedingungen sind komplizierte Funktionen der Mischungsbreite und des Mischungsverhältnisses der verschiedenen langen im Vielteilchenkristall enthaltenen Ketten und der Zusammensetzung der Restschmelze. Wir wollen für die im vorangehenden Abschnitt diskutierten "Mischungsvorschriften" im Vielteilchenkristall überprüfen, ob die "Simultanbedingungen" erfüllt sind. Für die Rechnung wählen wir $B \xi_m = a$, so daß sich beide Mischungsmodelle a, α und b, α bei vorgegebener Mischungsbreite für den Kettenkristall ξ_m^k nicht wesentlich unterscheiden.

Wir wollen die $M + 1$ Gleichgewichtsbedingungen für den Grenzfall lösen, sodaß die $M + 1$ verschiedenen Teilchenarten alle gleichhäufig in den Kristall ξ_m^k eingebaut werden.

Die Zahl der verschiedenen langen in den eingefrorenen Vielteilchenkristall eingebauten Ketten festgelegter Mischungsbreiten sind im Anhang 2 durch Rechnung ermittelt. Mit dieser Kenntnis können wir - im Prinzip wie früher - die latenten extensiven Schmelzbeiträge im Zweiphasen-Ersatzmodell ermitteln. Für die Modelle a, α und b, α bei denen die verschiedenen langen Ketten ξ_i zahlenmäßig gleichhäufig in den Kettenkristall ξ_m^k eingebaut werden, erhalten wir anstelle von Gl. (40) für den Beitrag der Kettenenden in den Grenz-zonen zur Schmelzenthalpie die etwas kompliziertere Beziehung

$$(62) \quad H_k(\xi') = \Delta H_0 \int_0^M \left(\frac{\xi'}{M} \right)^4 d\xi'$$

wobei wieder die Summation durch eine Integration ersetzt wurde. Dies ergibt bei einer Koordinationszahl von $Z = 4$ den Beitrag zur Schmelzenthalpie in beiden Grenzzonen.

$$(63) \quad H_k = 1/5 M \Delta H_0.$$

Damit erhält man für die gesamte Schmelzenthalpie eines eingefrorenen Vielteilchenkristalls ξ_m^k der Ketten im Bereich

$$\xi_m - M/2 \leq \xi_i < \xi_m^k + M/2$$

$$(64) \quad \Delta H(\xi_m^k) = \Delta H_0(\xi_m - M/2 + M/5) \\ = \Delta H_0(\xi_m - 3/10 M)$$

wobei M je nach Modell gegeben ist durch

$M = 2a + 1$ für konstante Mischungsbreite, bzw.

$M = 2B \xi_m + 1$ für proportionale Mischungsbreite

Dann ergibt sich der Kristallanteil eines quasi-eutektischen Vielteilchensystems bei der Temperatur, bei der sich gerade der Kristall ξ^* bildet, für die beiden Modelle a, α und b, α nach der Gl. (64).

$$(65) \quad a, \alpha : W^c(\xi^*) = \sum_{\xi_i = \xi^*}^{\infty} \varphi(\xi_i) \frac{\xi_i - \frac{3}{10}(2a+1)}{\xi_i}$$

$$(66) \quad b, \alpha : W^c(\xi^*) = \sum_{\xi_i = \xi^*}^{\infty} \varphi(\xi_i) \frac{\xi_i - \frac{3}{10}(2B\xi_i+1)}{\xi_i}$$

Mit $2a + 1 \gg 1$ und $2B\xi_m + 1 \gg 1$ vereinfachen sich diese Beziehungen.

Wir erhalten als Näherungsausdruck

(65a)	$W^c(\xi^*) = \sum_{\xi_i = \xi^*}^{\infty} \varphi(\xi_i) \left(1 - \frac{3}{5} \frac{a}{\xi_i}\right)$
(66a)	$W^c(\xi^*) = (1 - 3/5 B) \sum_{\xi_i = \xi^*}^{\infty} \varphi(\xi_i)$

Damit können wir nun die stofflichen Gleichgewichtsbedingungen für die verschieden langen Ketten in einem mit der Vielteilchenschmelze koexistierenden, eingefrorenen Vielteilchenkettensystem berechnen.

Anstelle von Gl. (19) erhalten wir als Koexistenzbedingung des Kristalles ξ_m^k mit der Vielteilchenschmelze für das Modell mit konstanter Mischungsbreite:

$$(67) \quad \left(\xi_m - \frac{3}{5} \alpha \right) Q - 2b_e/RT + \ln \frac{a_m^s(\xi_m)}{a_m^k(\xi_m)} - \ln \frac{\xi_m}{2\alpha+1} = 0$$

sowie für das Modell mit proportionaler Mischungsbreite:

$$(68) \quad \left(1 - \frac{3}{5} B \right) \xi_m Q - 2b_e/RT + \ln \frac{a_m^s(\xi_m)}{a_m^k(\xi_m)} - \ln \frac{\xi_m}{2B\xi_m+1} = 0$$

Diese $(M + 1)$ Koexistenzbedingungen für die $M + 1$ Teilchenarten in dem Kristall ξ_m^k müssen gelöst werden.

In Abb 17 zeigt Kurve 2 den Verlauf der Koexistenztemperatur abhängig von der Länge der eingebauten Teilchenarten für ein konkretes Modell berechnet nach den Gln. (67) bzw. (68) (Einzelheiten s. Legende zu Abb '17).

Die in Kurve 2 wiedergegebene Rechnung läßt erkennen, daß die Simultan-Bedingung für das stoffliche Gleichgewicht der verschiedenen Teilchenarten im eingefrorenen Vielteilchen-Kettenkristall um so schlechter erfüllt sind, je weiter die Kettenlänge ξ_1 vom Mittelwert $\xi_m = 60$ abweicht. Die thermodynamischen Faktoren wirken in einem athermischen Vielteilchensystem aus verschieden langen Ketten offenbar der Ausbildung eines eingefrorenen Vielteilchenkristalls mit **b r e i t e r** Teilchengrößenverteilung entgegen. Dies bestätigt sich in gewisser Weise aus den Untersuchungen von G.I. ASBACH und H.G. KILIAN¹⁶⁾ an Fraktionen des linearen Polyäthylens. Hier findet man sehr kleine Werte für M , sodaß die Simultanbedingung nahezu exakt erfüllt sein wird.

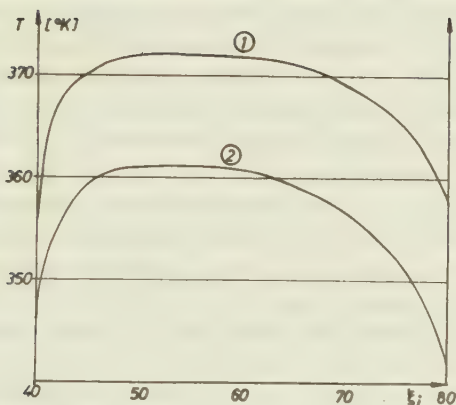


Abb 17. Koexistenztemperaturen der verschieden langen in einen Vielteilchenkristall eingebauten Ketten. Rechnung für das Modell a nach Gl. (67) mit $X_B = 0.05$, $\xi_m = 60$ $2a + 1 = 2B \xi_m + 1 = 40$. Die Ketten sind alle zahlenmäßig gleichhäufig in den Kettenkristall eingebaut.

$$(1) f_m^s(\xi_i) = 1$$

$$(2) f_m^s(\xi_i) = \exp(1 - \xi_i / \xi_m^s)$$

Im später interessierenden Beispiel der Copolymeren verschwindet aus weiter unten dargelegten Gründen die Teilchengrößenkorrektur ($\exp(1 - \xi_i / \xi_m^s) = 1$). Unter dieser Voraussetzung findet man in Abb 17 Kurve 1 die Simultan-Bedingung etwas besser erfüllt. Aber auch hier bleibt die thermodynamische Tendenz zur Entmischung im obigen Sinn bestehen. Damit aber haben wir - im Vorgriff auf die Copolymeren - das Modell des eingefrorenen Vielteilchen-Kettenkristalls in den Grundzügen gerechtfertigt. Wir können auch in diesem komplizierten Beispiel näherungsweise in einem "Zwei-Phasen-Ersatzmodell" "Thermodynamik" eines kristallisierenden eutektischen Vielteilchensystems betreiben. Nur wegen dieser Näherung ist es möglich, Zustände und Zustandsdiagramme abhängig von den Molekülgegebenheiten des Systems und abhängig vom Parameter M theoretisch zu berechnen. In diesen Rechnungen

verwenden wir dann die mittlere Kettenlänge ξ_m im Kristall ξ_m^k als repräsentative Teilchenart des "pseudo-eutektischen" Systems.

Die wesentlichen Gedanken dieses Abschnittes wollen wir noch einmal zusammenfassen:

Wir betrachten ein eutektisches, athermisches Vielteilchensystem, dessen Teilchenarten aus verschiedenen langen Kettenmolekülen bestehen. Das System wird pseudo-eutektisch genannt, wenn sich eingefrorene Vielteilchenkristalle ausbilden, wenn also die Kristallisationsentmischung in bestimmten Grenzen unter bestimmten Bedingungen aufgehoben ist.

Das System ist dann und nur dann "pseudo-eutektisch", wenn das stoffliche Gleichgewicht zwischen Vielteilchenkristall und -schmelze per Koexistenzbedingung für alle Teilchenarten jeweils dieselbe Schmelztemperatur ergibt. Ist diese Simultan-Bedingung erfüllt, dann ist es möglich, mit einer repräsentativen Teilchenart z.B. der mittleren Länge der in den Kristall eingebauten Ketten die Koexistenzbedingung des eingefrorenen Vielteilchen-Kettenkristalls mit der Vielteilchenschmelze zu berechnen. Es ist auf dieser einmal erarbeiteten Grundlage dann natürlich auch möglich - den Kristallanteil und alle hieraus ableitbaren thermodynamischen Funktionen anzugeben.

Wenn Modellannahmen die vorgeführten Rechnungen umständlich und detailliert erscheinen lassen, so kann man den Beziehungen 67 und 68 z.B. entnehmen, daß die Molekülparameter ξ bzw. die Verteilungsfunktion $\varphi(\xi)$ nach wie vor, wie im Grenzfall des thermodynamischen Gleichgewichts, das Verhalten von $W^C(T)$ fundamental festlegen. Hierdurch wird das Verhalten aller extensiven Systemfunktionen insgesamt vom Molekülbau her klassifiziert.

Die Bedingungen des einfachen heterogenen Gleichgewichtes werden konsequent auf die pseudoeutektischen Systeme übertragen. Im Mittel können wohl alle diskutierten Modelle (mit systematisch angebrachten Modifikationen) den grundlegenden Sachverhalt - nämlich

den Schmelzprozess in pseudo-eutektischen "Nicht-Gleichgewichtssystemen" unter Auswahl eines inneren Zusatzparameters beschreiben. Die quantitativen Abschätzungen verifizieren damit auf ihre Art, die weitreichende Bedeutung phänomenologischer Nichtgleichgewichtsbetrachtungen. Diese werden vom detaillierten - Profil des einzelnen Modells absehend - in den vorliegenden Betrachtungen kristallisierter Kolloidsystemen erfolgreich molekularstatistisch interpretiert. Es entsteht die Frage, ob ähnliche Möglichkeiten bestehen, die Kristallisation von pseudo-eutektischen Copolymer-Systemen quantitativ zu beschreiben.

II.3.4 Thermodynamik kristallisierender Copolymerer

Bei der Darlegung eines theoretischen eutektischen Ersatzsystems für kristallisierende Copolymere hatten wir uns das copolymere Makromolekül in einzelne kristallisierfähige Kettenstücke zerschnitten gedacht. Es ergab sich so ein Vielteilchensystem mit verschieden langen Kettenstücken als Teilchenarten. Dieses Ersatzsystem hatten wir als ein eutektisches athermisches Vielteilchensystem angesehen, auf das die Thermodynamik eines molekulardispersen, eutektischen Homopolymersystems unmittelbar übertragen werden kann.

Um den partiell kristallisierten Zustand des Ersatzsystems beschreiben zu können, haben wir zunächst Abweichungen vom eutektischen, athermischen Gleichgewichtssystem diskutiert, die allein aus den Eigenheiten eines polymeren Vielteilchensystems aus verschiedenen langen Ketten abzuleiten sind. Derartige Abweichungen wurden im vorangehenden Abschnitt durch geeignete Modellsysteme konkretisiert. Es genügte ein zusätzlicher phänomenologischer Parameter (der auch molekularstatistisch interpretiert wurde) um eine quantitative Beschreibung der Zustandsdiagramme dieser quasi-eutektischen Systeme zu verifizieren.

Für die Beschreibung der kristallisierenden Copolymer-Systeme müssen zusätzlich zwei wesentliche Gesichtspunkte beachtet werden.

- 1) Im Beispiel der Copolymeren sind die als Teilchenarten angesehenen Teile der linearen Ketten in Wirklichkeit fest innerhalb der Makromoleküle verknüpft.
- 2) Die Comonomereinheiten können als chemisch verschiedenartige Gruppen unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen den Grundeinheiten A und den Comonomereinheiten B zeigen.

II.3.4.1 Athermische Copolymersysteme

Die Anordnung der verschieden langen Ketten innerhalb eines Makromoleküls kann auch beim Kristallisieren nicht verändert werden. Bisher hatten wir dies postuliert und für das Phasengleichgewicht Kristall-Schmelze in einem eutektischen, athermischen Vielteilchensystem die Differenz der Mischungsentropie mit Hilfe von Gl.(16) berechnet. Dieser Beitrag wird für Copolymere herabgesetzt, da die Anordnung der kristallisierfähigen Kettenteile in den Molekülen grundsätzlich festgelegt ist.

Phänomenologisch lassen sich Exzessgrößen der Zustandfunktionen in nullter Näherung durch einen einparametrigen Ansatz beschreiben. Für binäre Polymersysteme setzt man analog zu REDLICH und KISTER ⁹⁾ für die molare freie Exzessenthalpie eine Potenzreihe im Grundmolenbruch φ an.

$$(69) \quad G^E = \varphi(1 - \varphi) \left\{ A(T,P) + B(T,P) (2\varphi - 1) + C(T,P) (2\varphi - 1)^2 + \dots \right\}$$

Hierin bedeuten φ und $1 - \varphi$ die Grundmolenbrüche der beiden Teilchenarten in einem binären System. A, B, C... sind empirische phänomenologische Parameter, die nur von der Temperatur und von dem Druck abhängen sollen. In der nullten Näherung verwendet man dann allein das erste Glied in Gl. (69) und schreibt

$$(70) \quad G^E = \varphi(1 - \varphi) A(T,P)$$

Diesen allgemeinen Ansatz für binäre Systeme hat H.G. KILIAN ¹⁴⁾ auf molekulardisperse Vieltteilchensysteme übertragen. Hiernach erhält man anstelle von Gl. (70) für die molare freie Exzessenthalpie

$$(71) \quad G^E = \sum_{\eta \neq \xi} A_{\xi, \eta} (T, P) \varphi(\xi) \varphi(\eta) \sum n^\circ(\xi)$$

$\varphi(\xi)$ Grundmolenbruch der einzelnen Teilchenarten des Systems

$n^\circ(\xi)$ Molzahlen der einzelnen Teilchenarten

$A_{\xi, \eta}(T, P)$ Phänomenologischer Parameter, der den Beitrag zur Exzessgröße pro Grundeinheit der Kette ξ auf Grund der Verknüpfung mit den anderen Ketten $\eta \neq \xi$ angibt.

Nach H.G. KILIAN ¹⁴⁾ vereinfacht sich diese Summe unter den folgenden Voraussetzungen.

- 1) Man setzt anstelle $A_{\xi, \eta}$ einen Mittelwert $\bar{A}_{\xi, \bar{\xi}}$ ein, der dann vor die Summe gezogen werden kann. $\bar{A}_{\xi, \bar{\xi}}$ ist dann ein mittlerer phänomenologischer Parameter, der den Beitrag zur Exzessgröße pro Grundeinheit der Kette ξ und dem Mittelwert $\bar{\xi}$ aller anderen Ketten bestimmt.
- 2) Der Betrag $\varphi(\xi)$ innerhalb der Gesamtverteilung ist so klein, daß er gegenüber 1 vernachlässigt werden kann ("breite Kettenlängenverteilung"). Das ist bei einer statistisch ungeordneten Längenverteilung immer gewährleistet.

Damit ergibt sich anstelle des Summenausdrucks in Gl. (71) der folgende Näherungsausdruck für die partielle molare Exzessenthalpie ¹⁴⁾.

$$(72) \quad G_{\xi}^E = \xi \bar{A}_{\xi, \bar{\xi}} (T, P) (1 - \varphi(\xi))^2 \quad \text{mit } \varphi(\xi) \ll 1 \text{ folgt}$$

$$(73) \quad G_{\xi}^E = \xi \bar{A}_{\xi, \bar{\xi}} (T, P)$$

Hat $A(T, P)$ bei konstantem Druck die allgemeine Form ⁹⁾

$$(74) \quad A(T) = \chi_H + RT \chi_S$$

mit χ_H Exzessenthalpieparameter und

χ_S Exzessentropieparameter, so folgt anstelle von Gl. (75)

$$(75) \quad G_{\xi}^E = \xi \{ \chi_H + RT \chi_S \}$$

Für athermische Copolymerensysteme muß diese freie Exzessenthalpie allein als Exzessentropie gedeutet werden. Per Definition gilt dann mit $H^E = 0$

$$G^E = -TS^E$$

Da per Definition gilt:

$$(76) \quad \left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{P, \varphi(\xi)} = -S^E$$

folgt notwendig $\chi_H = 0$

Dann folgt aus Gl. (75) für die partielle molare Exzessentropie S^E

$$(77) \quad S_{\xi}^E = -\xi R \bar{\chi}_S(\bar{\xi})$$

Damit lauten die Beziehungen für das gehemmte (eingefrorene) Phasengleichgewicht eines Vielteilchenkristalls der mittleren Kettenlänge ξ_m mit der Vielteilchenschmelze eines Copolymeren-Systems

$$(78) \quad (\xi_m - 3/10 M) Q - 2G_e/RT - \ln \frac{Q_m^s(\xi_m)}{Q_m^w(\xi_m)} + \ln \frac{\xi_m}{M} + \xi_m \chi_S(\bar{\xi}) = 0$$

wobei M wie schon früher die Mischungsbreite des Vielteilchenkristalls bedeutet und gegeben ist durch

$M = 2a + 1$ bei konstanter Mischungsbreite bzw.

$M = 2B \bar{\xi}_m + 1$ bei proportionaler Mischungsbreite.

Wir sollten abschätzen, wie $\bar{\chi}_s(\bar{\xi})$ von $\bar{\xi}$ abhängt. Hier helfen uns Grenzbetrachtungen. Die Exzessentropie sollte beim Übergang zu einem Homopolymeren verschwinden ($X_A \rightarrow 1$). Weiter erscheint es sinnvoll $\bar{\chi}_s(\bar{\xi})$ proportional zur Zahl X_B der kristallisierfähigen Kettenteile innerhalb der Makromoleküle anzusetzen. Das würde wegen $X_B = 1/\bar{\xi}$ bedeuten, daß $\bar{\chi}_s(\bar{\xi})$ umgekehrt proportional zur mittleren Kettenlänge $\bar{\xi}$ ist. Wir wollen speziell ansetzen:

$$(79) \quad \bar{\chi}_s(\bar{\xi}) = (1/\bar{\xi} - 1/\xi)$$

Dieser einfache Ansatz läßt eine plausible physikalische Deutung zu: Mit dem Ansatz (79) kompensiert $S_{\xi}^B(\bar{\xi})$ gerade den Aktivitätskoeffizienten $f_m^B(\xi_m)$ in der Gleichgewichtsbedingung (78). Man kann dies so interpretieren, daß die Vertauschung eines bestimmten kristallisierfähigen Kettenteils, wie der Kette des Copolymeren, im statistischen Mittel simultan die Vertauschung so vieler Kettenteile verschiedener Längen verlangt, daß es im statistischen Mittel über das makrokopische System den Anschein hat, als würden nur Kettenteile der Länge $\bar{\xi}$ vorkommen.

In wieweit sich mit einem derartigen einfachen Ansatz die Experimente wiedergeben lassen, kann man nur durch Vergleich der Theorie mit dem Experiment entscheiden

II.2.5.2 Streng reguläre Copolymersysteme

Wir betrachten ein Copolymersystem, dessen A- und B-Einheiten chemisch unterschiedlich aufgebaut sind. Ein solches System ist z.B. chloriertes Polyäthylén. Hier stellen die CH_2 -Gruppen die A-Einheiten und die CHCl -Gruppen die B-Einheiten dar. Die A- und B-Einheiten des Makromoleküls sollen unterschiedliche Wechselwirkungen besitzen. Ein solches System kann nicht mehr als athermische Mischung angesehen werden. Es müssen Exzessbeiträge der freien Enthalpie diskutiert werden.

Wir gehen analog wie im letzten Abschnitt vor und verwenden wieder die einparametrische Beschreibung der partiellen freien Enthalpie von Gl. (70). Der einfachste Ansatz ist dann die streng reguläre Mischung. Hierbei nimmt man an, daß sich trotz dieser Wechselwirkung die einzelnen Ketten in der Schmelze wie in einer athermischen Mischung anordnen, d.h. die Mischung besitzt die Mischungsentropie eines athermischen Systems.

Aus dem Ansatz (78) folgt mit

$$G^E = H^E - TS^E$$

für eine streng reguläre Mischung, bei welcher per Definition die zusätzliche Mischungsentropie verschwinden soll, insbesondere

$$(80) \quad S^E = - \left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{P, \{f\}} = 0$$

Das ergibt notwendig $\chi_s = 0$.

Für die partielle molare Mischungsenthalpie leitet sich hieraus ab:

$$(81) \quad H_f^E / RT = \bar{\chi}_H(\bar{f})$$

$\bar{\chi}_H(\bar{f})$ mittlerer Wechselwirkungsparameter pro
periodischer Grundeinheit der Kette
der Länge $\bar{f}$

Wir erhalten für pseudo-eutektische Copolymer-Systeme mit spezifischer Wechselwirkung zwischen den Kettensegmenten daher den Satz von Coexistenzgleichungen

$$(82) \quad G_{f_1}^{ath} + f_1 \bar{\chi}_H(\bar{f})$$

wobei $G_{f_1}^{ath}$ durch die Gleichgewichtsbedingung (78) gegeben ist.

Der χ -Parameter kann positives und negatives Vorzeichen haben, je nachdem, ob sich die Wechselwirkung gleicher Teilchen ($\chi < 0$)

oder die Wechselwirkung unterschiedlicher Teilchen ($\chi > 0$) überwiegt. In Copolymersystemen sind die "Teilchenarten" des Ersatzsystems die unterschiedlich langen kristallisierfähigen CH_2 -Folgen zuzüglich einer B-Einheit. Wir werden diese Überlegungen ausnutzen, um auch chlorierte lineare Polyäthylene als pseudo-eutektische Copolymer-Systeme zu beschreiben.

Damit haben wir durch einfachste Ansätze eine durchgehende Beschreibung der partiell kristallisierten Zustände für Polymer-Systeme abgeleitet - ausgehend von einfachen homopolymeren Vielteilchensystemen bis hin zu Copolymeren mit unterschiedlicher Wechselwirkung der Comonomereinheiten. Der Vergleich mit den Experimenten wird zeigen, in wie weit diese Vorstellungen die Wirklichkeit beschreiben können.

III. Die Kolloidstruktur partiell kristallisierter Copolymerer

Bisher haben wir Thermodynamik einer Gesamtheit an sich autonomer Kettenkristalle betrieben. Die nachbarliche Anordnung der lamellenförmigen Kettenkristalle blieb daher in dieser Näherung ohne Bedeutung.

Es ist jedoch sicher zu erwarten, daß auch in der Anordnung der Kristalllamellen - speziell im Falle einer Dickenverteilung wie in den eutektischen Vielteilchensystemen - periodische Ordnungseffekte auftreten. Wir wollen diese Ordnung als Kolloid-Struktur bezeichnen, da sie durchaus Abmessungen zwischen 30 bis einige Tausend Å besitzt.

Die Kolloid-Struktur von oligomeren bzw. polymeren eutektischen Systemen wird an anderer Stelle untersucht ¹⁷⁾. Wir interessieren uns hier für die Kolloid-Struktur der kristallisierenden Copolymeren.

Im Fall der Copolymeren sind die kristallisierfähigen Teilchenarten des pseudo-eutektischen Systems in den Makromolekülen verknüpft. Diese Verknüpfung läßt natürlich keine Segregation der verschiedenen langen Kristalle in makroskopische Phasen zu. Man erwartet vielmehr einen regelmäßigen Wechsel zwischen kristallinen und amorphen Bereichen entlang der Kette des Makromoleküls, wobei die Länge der Kristalle in Kettenrichtung durch die Kettenlängen der "Teilchenarten" bestimmt wird. Die Folgerungen die sich für die gesamte Kolloid-Struktur aus dem Zusammenhang von Kettenlängenverteilung und Kristallitgrößenverteilung für partielle kristallisierte Copolymere ergeben, sind von H.G. KILIAN ^{29, 32, 33)} bereits seit langem diskutiert worden. Wir wollen im folgenden einige Parameter der Kolloidstruktur an Hand von Modellen für partiell kristallisierte Copolymere mit einer statistischen Kettenlängenverteilung ableiten. Die experimentelle Verifizierung dieser Modelle durch Messung der Parameter der Kolloid-Struktur bedeutet dann auch eine zusätzliche Konsistenzprüfung für den Ansatz, die thermodynamischen Eigenschaften kristallisierender Copolymere auf der Basis quasi-

eutektischer Systeme zu betreiben. Wir wollen daher schrittweise die Kristallitgrößenverteilung, deren Mittelwerte, sowie den mittleren Abstand der Kristallite (die sogenannten Langperiode), abhängig von der Konzentration der Seitengruppen und abhängig von der Temperatur an Hand geeigneter Modelle ableiten.

III.1 Die Kristallitgrößenverteilung

Wie bereits bei der Berechnung des Massenanteils der Kristalle vermerkt, besteht bei unseren Modellen eines pseudo-eutektischen Systems ein enger Zusammenhang zwischen der ursprünglichen Kettenlängenverteilung und der Kristallitgrößenverteilung. Ein Kettenkristall ξ_m^k der verschiedenen langen Kettenmoleküle ξ_i mit $\xi_m - M/2 \leq \xi_i \leq \xi_m + M/2$ enthält, wird durch einen Ersatzkristall der Länge $\xi_m - 3/10 M$ dargestellt. Der Massenanteil dieses Kristalles ist im pseudo-eutektischen Vielteilchensystem gleich (s. Anhang 2).

$$(83) \quad \Delta W^o(\xi_m) = n^o(\xi_m) (1 - 3/10 M/\xi_m)$$

Gl. (83) gibt das Verteilungsgesetz der verschiedenen Kristallitdicken wieder. Für den auskristallisierten Zustand des Vielteilchensystems ergibt sich damit eine mittlere Kristallitdicke von

$$(84) \quad \bar{\xi}^k = \frac{\sum_{\xi_{m,n}}^{\infty} \Delta W^c(\xi)}{\sum_{\xi_{m,n}}^{\infty} \Delta W^c(\xi)/\xi}$$

$\xi_{\min}^k$ kleinster stabiler Kristall
 $\Delta W^c/\xi$ molare Relativzahl der Ketten im Kristall ξ^k

Für eine statistisch ungeordnete Kettenlängenverteilung folgt aus Gl. (84)

$$(85) \quad \boxed{\bar{\xi}^k = \xi_{m,n}^k - \frac{1}{5} M + \frac{x_A}{x_B}}$$

Mit Hilfe von Gl (84) kann man auch die mittlere Kristallitdicke bei jeder Temperatur ableiten, wenn nur die Reihenfolge bekannt ist, in der die verschieden dicken Kettenkristalle kristallisieren bzw. aufschmelzen.

III.2 Die Langperiode

Die Kolloidstruktur partiell kristallisierter Copolymerer besteht aus aufeinanderfolgenden kristallinen und amorphen Bereichen. Für die Überstruktur dieser Bereiche werden in der Literatur zwei extreme Modelle diskutiert (s. Abb 18).

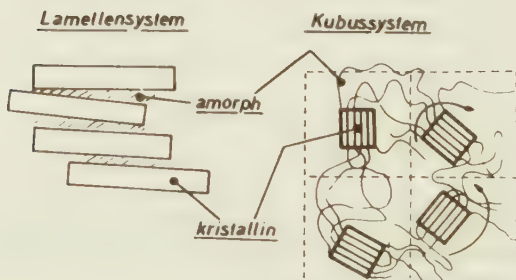


Abb 18. Schematische Darstellung der Grenzmodelle für die Kolloidstruktur (das Lamellenmodell und das Kubusmodell).

- 1) Das **L a m e l l e n m o d e l l**: Hier wird angenommen, daß die Kristalle in lateraler Richtung unendlich ausgedehnt sind und daß sie sich bei starken Lagekorrelationen dicht übereinander packen.
- 2) Das **K u b u s m o d e l l**: Hier wird vorausgesetzt, daß die Kristalle in lateraler Richtung mit der longitudinalen

Kristalllänge vergleichbare Abmessungen besitzen. Entsprechend sollen hier nur geringe Lagekorrelationen zwischen Nachbarkristallen bestehen.

H.G. KILIAN ³⁴⁾ und neuerdings auch W. WILKE ³⁵⁾ konnten zeigen, daß bei Schmelzkristallisaten von Copolymeren des Äthylens bereits bei geringer Konzentration an Seitengruppen die Kristalle lateral nur etwa drei bis fünf mal weiter ausgedehnt sind als in Kettenrichtung.

Dies entspricht näherungsweise dem Kubusmodell. Wir wollen daher für den partiell kristallisierten Zustand von Copolymeren nur dieses Modell modifiziert diskutieren und dessen Strukturparameter ableiten. Die Kristalle besitzen eine anisotrope Gestalt, sind aber im Mittel statistisch ungeordnet in der Probe orientiert. Daher wird man nur innerhalb der nächsten Nachbarn, also der ersten Koordinationsschale, noch eine flüssigkeitsähnliche Periodizität in der Kolloidstruktur beobachten.

Bei der Berechnung des mittleren Abstandes der Kristalle wollen wir diese Überstruktur der anisotropen Kristalle durch einen Ersatzkubus approximieren. Kennt man dann die mittlere Kristallitdicke und den Massenanteil der Kristalle $W^C(T)$, so läßt sich leicht der mittlere Abstand der Kristallite im partiell kristallinen Zustand der Copolymeren berechnen. Es gilt

$$(86) \quad V_K = a \cdot \left\{ \begin{matrix} k \\ b \end{matrix} \right\} \cdot \left\{ \begin{matrix} k \\ k \end{matrix} \right\} / W^C = A^3$$

V_K	Volumen des Kristalls
$\left\{ \begin{matrix} k \\ k \\ a \\ b \end{matrix} \right\}$	Ausdehnung des Kristalls in den beiden Richtungen senkrecht zur Kettenrichtung
W^C	Kristallanteil
A	Kantenlänge des Ersatzkubus

Da man $a = b$ annehmen kann, folgt aus Gl. (86)

$$(87) \quad a^2 (\xi^k)^3 / W^c = A^3$$

Da ξ in CH_2 -Einheiten angegeben ist, müssen wir $d^+(\xi)$ noch in Angström umrechnen. Der Schwerpunktsabstand zweier CH_2 -Gruppen ist bekanntlich $1,28 \text{ \AA}$. So folgt für die Langperiode aus der Kantenlänge des Ersatzkubus nach Gl. (87)

$$(88) \quad d^+ = (1,28 \text{ \AA}) \xi = 1,28 \sqrt[3]{a^2 / W^c} \xi^k$$

In Formel (88) ist der Dichteunterschied zwischen den amorphen und den kristallinen Anteilen vernachlässigt.

Kennt man $\xi^k(T, X_B)$ und $W^c(T, X_B)$ so kann man daraus die Langperiode temperaturabhängig und auch konzentrationsabhängig bestimmen. Diese entsprechenden Gleichungen haben wir im Abschnitt II,3 für die verschiedenen Modelle abgeleitet.

IV. Die Experimente

In diesem Teil belegen wir zunächst die Darstellung von statistisch ungeordneten Copolymeren des Äthylens mit unterschiedlichen Comonomereinheiten. Unserer Kenntnis nach ist dies die erste Präparation polymeranaloger Copolymerer des Äthylens. Denn nur unter der Voraussetzung, daß das mittlere Molekulargewicht sowie die Molekulargewichtsverteilung der copolymeren Makromoleküle übereinstimmen, ist es möglich, die Thermodynamik und die Struktur derartiger Systeme verbindlich zu vergleichen.

Die phänomenologischen Messgrößen werden dann weitgehend aus quantitativen Messungen an einem Differential-Kalorimeter ermittelt. (Schmelzpunkt und Schmelzverlauf der partiell kristallisierten Proben). Der maximale erreichbare Kristallanteil wurde zusätzlich aus Röntgen-Weitwinkelmessungen ermittelt. Die sich aus der Theorie ergebenden Modellvorstellungen für die Kolloidstruktur der partiell kristallisierten Systeme werden mit Hilfe weiterer strukturempfindlicher Experimente geprüft. Zu diesem Zweck haben wir Messungen der Röntgenstrukturanalyse im Weit- und Kleinwinkelbereich, sowie chemische Abbauversuche der Copolymeren ausgeführt.

Wir werden im folgenden zunächst die chemische Darstellung der statistischen Copolymeren, sowie deren oxidativen Abbau beschreiben. Weiterhin werden die verwendeten Versuchsanordnungen angegeben und schließlich - soweit nötig - die zugehörigen Auswerteverfahren beschrieben.

IV. 1 Chemische Experimente

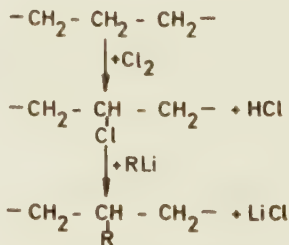
IV.1.1 Probenherstellung

Fundament unserer Untersuchungen sollten lineare Copolymere mit statistisch ungeordneter Verteilung der Comonomereinheiten sein.

Die Zusammensetzung sollte in weiten Bereichen variiert werden, sowohl der Zahl als auch der Art der Comonomereinheiten nach. Da solche definierten Substanzen nicht vorlagen, war es eine wesentliche Aufgabe dieser Arbeit, derartige polymeranaloge Copolymere darzustellen.

Wir beschränken uns auf Copolymere des Äthylens. Hier bietet sich die Technik der Copolymerisation verschiedener Monomeren mit dem Äthylen an. Diese Methode - meist angewendet - enthält jedoch unbekannte Einflüsse der Reaktionskinetik auf den Aufbau der Copolymeren. Beschränkt man sich auf Comonomereinheiten B vom Typ der Vinylverbindung ($\text{CH}_2 = \text{CHR}$) mit unterschiedlichem Rest R, so bietet sich die folgende einfache Darstellung von Copolymeren des Äthylens an, nämlich der direkte chemische Einbau eines Restes R an die Kette des linearen Polyäthylens durch "Substitution" eines Wasserstoffatoms. Reaktionen dieser Art werden bereits seit langem durchgeführt. Vor allem hat die Chlorierung von Polyäthylen eine große technische Bedeutung erlangt (Hypalon). Andere Seitengruppen können dann relativ leicht eingeführt werden, wenn man das Chloratom des chlorierten Polyäthylens etwa durch alkylierte Reste R substituiert.

Reaktionsschema für die Darstellung von Copolymeren des linearen Polyäthylens über die Elementarstufe der statistisch ungeordneten Chlorierung.



Diese Darstellung unter milden Bedingungen hat den großen Vorteil, daß alle Copolymere denselben Polymerisationsgrad und dieselbe Kettenlängenverteilung besitzen, nämlich die des ursprünglichen linearen Polyäthylens. Man erhält damit unmittelbar polymeranaloge Verbindungen. Durch Chloranalyse ist außerdem die genaue Konzentration der CHCl -Gruppen und bei vollständiger Substitution durch einen Rest R auch die Konzentration dieser Typen bekannt. Somit sind wir nicht auf die spektroskopischen Methoden, die mit großen Unsicherheiten behaftet sind, angewiesen, um die Zahl der aliphatischen Seitengruppen zu bestimmen.

Die chemischen Reaktionen sind im einzelnen wie folgt durchgeführt worden:

a) Chlorierung

Lineares Polyäthylen vom Typ Marlex 50 wurde in Perchloräthylen unter Stickstoffatmosphäre bei 120°C gelöst (ca. 2 g/100 ml Lösungsmittel). Die Lösung wurde dann auf $80 - 90^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wurde das gelöste Polymere mit Hilfe von Sulfurylchlorid (SO_2Cl_2) unter Zusatz von AIBN (Aziosobuttersäure) (0,01 Mol AIBN pro 1 Mol SO_2Cl_2) als Radikalstarter chloriert. Die Reaktion verläuft über mehrere Stunden, wobei jeweils nach einer Stunde die gleiche Menge AIBN hinzugegeben wird. Das Ende der Reaktion ist dann erreicht, wenn man keine SO_2 und HCl Gasentwicklung mehr beobachtet (meist 3 bis 6 Stunden). Der relative Umsatz $\text{CHCl}/\text{SO}_2\text{Cl}_2$ beträgt etwa 80% und wird mit höheren Reaktionstemperaturen sehr viel schlechter, da SO_2Cl_2 sich dann bereits thermisch zersetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung in Methanol ausgefällt, anschließend zweimal mit reinem Xylol umgefällt und danach bei ca. 60°C 24 Stunden unter Vakuum getrocknet.

b) Die Substitution

In einem Teil der chlorierten Produkte haben wir das Chlor durch verschiedene aliphatische Reste substituiert. Hierzu wurden käufliche Lithiumverbindungen verwendet (Lithiummethyl, Lithiumäthyl

und Lithium-n-butyl). Chloriertes Polyäthylen wurde bei 120°C in trockenem Xylol unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Nach Zugabe von ca. dem dreifachen molaren Überschuß der jeweiligen Lithiumverbindung gegenüber dem zu substituierenden Chlor ließen wir dem Reaktionsablauf 40 Stunden Zeit. Dann wurde die Lösung in Methanol ausgefällt, 2 mal mit Xylol umgefällt und getrocknet. Durch Kontrollanalysen wurde die quantitative Substitution der Chlors nachgeprüft. Im einzelnen wurden als aliphatische Seitengruppen Methyl, Äthyl und n-Butyl als Seitengruppe an die Polyäthylenkette angebaut.

Viskositätsmessungen der Ausgangssubstanz Marlex 50, der chlorierten, wie auch der mit aliphatischen Seitengruppen substituierten Probe ergaben das gleiche mittlere Molekulargewicht. Durch diese Vergleichsmessungen kann man als erwiesen ansehen, daß keine Vernetzungen und auch kein Abbau der Polyäthylenketten während der unterschiedlichen Reaktionen aufgetreten sind. Alle Proben wurden in derselben Weise thermisch vorbehandelt. Das ausgefällte Copolymere wurde über den Schmelzpunkt hinaus bis ca. 150°C erhitzt, und anschließend langsam (0,5° pro Minute) auf Zimmertemperatur abgekühlt.

IV.1.2 Der Abbau von partiell kristallinem Polyäthylen mit rauchender Salpetersäure

Seit kurzer Zeit wird die von R.P. PALMER und A.J. COBBOLD²⁵⁾ erstmalig angewandte Methode des selektiven Abbaus von partiell kristallisiertem Polyäthylen durch rauchende Salpetersäure von vielen Autoren²⁶⁻²⁸⁾ zur Diskussion verschiedenster Strukturfragen herangezogen.

Die Oxydation der CH_2 -Ketten durch rauchende Salpetersäure findet im wesentlichen in den aufgequollenen amorphen Bereichen statt. Sie bewirkt eine Kettenspaltung, bzw. einen systematischen Kettenabbau. Die für die Salpetersäure praktisch unzugänglichen kristallinen Bereiche können nur von den Grenzflächen her angegriffen werden. Die Reaktion ist abhängig von der Temperatur und

der Konzentration der Salpetersäure.

Unsere Untersuchungen wurden bei 80° C in rauchender Salpetersäure ausgeführt. Bei Langzeitexperimenten mußte dabei alle 48 Stunden die Salpetersäure erneuert werden. Nach Abbruch der Oxydation wurde der abgebaute Rest in H₂O gewaschen, danach 8 Stunden in einer Soxhlet-Apparatur mit Aceton extrahiert und schließlich 24 Stunden unter Vakuum bei 60° C getrocknet.

IV.2 Die physikalischen Experimente

Wir beschreiben zunächst die verwendeten Versuchsanordnungen und geben dann die jeweiligen Auswerteverfahren an.

IV.2.1 Die Versuchsanordnungen

IV.2.1.1 Das Differentialkalorimeter

Die Methode der Differenz-Thermoanalyse arbeitet im Gegensatz zur DSC-Methode (differential scanning method) mit einer konstanten Aufheizgeschwindigkeit. Die Probe und ein Phantom werden mit konstanter Geschwindigkeit aufgeheizt. Bei Umwandlungen in der Probe (Kristallumwandlungen, Phasenübergänge etc.) wird lokal zusätzliche Wärme kurzzeitig verbraucht, um die latente Wärmetönung aufzubringen. Dies führt zu geringen Temperaturdifferenzen zwischen Probe und Phantom, die über Kupfer-Konstantan-Thermoelemente als Differenzspannung auf eine empfindliche Registriereinrichtung gegeben wird (Kipp & Zonen-Schreiber, Vollausschlag $5 \cdot 10^{-3}$ mV). Die Aufheizgeschwindigkeit betrug bei allen Experimenten 0,4°/min die Probeneinwaage schwankte je nach Kristallanteil zwischen 20 und 50 mg.

Das für unsere Messung verwendete Differenz-Kalorimeter wurde von H.G. KILIAN ²³⁾ aus dem von H. MARTIN und F.H. MÜLLER ²¹⁾ entworfenen Typ weiterentwickelt. Der Aufbau ist von H.G. KILIAN ausführlich beschrieben worden ²³⁾.

IV.2.1.2 Die Röntgenweitwinkelapparatur

Die Röntgenstrahlung wird von einem hochstabilisierten Röntgengenerator Müller - Mikro 1011 mit einer Dosiskonstanz von 0,5% erzeugt. Wir verwendeten durchgehend Feinfokusröhren mit Kupferanode, die eine hohe spezifische Belastbarkeit besitzen. (30 kV und 26 mA). Die Messungen im Weitwinkelbereich führten wir mit einem Philipps-Norelco-Goniometer mit Proportionalzähler durch. Die Röntgenstrahlung wird am Austrittsfenster mit einer Nickelfolie vorgefiltert. Die elektronische Registrierung der Streustrahlung enthält neben einem Verstärkerteil eine Diskriminatorstufe, die es erlaubt, die restliche Bremsstrahlung sowie die K_{β} -Strahlung vollständig auszufiltern.

IV.2.1.3 Die Röntgenkleinwinkelapparatur

Messungen im Kleinwinkelbereich (bis 10^{-4} rad Grenzauflösung) erfordern eine besondere Einrichtung. Wir verwendeten dazu eine KRATKY-Kamera mit Spaltblenden²²⁾. Wieder wird zunächst der K_{β} -Eigenstrahl mit Hilfe einer Nickelfolie ausgefiltert. Der nahezu monochromatische Primärstrahl passiert dann das Blendensystem, (Eingangsblende 40μ) bevor er auf die Probe trifft. Die Streustrahlung wird von einem gut temperierten Proportionalzähler registriert, anschließend verstärkt, diskriminiert und integriert von einem Schreiber aufgezeichnet. Um die parasitäre Streustrahlung möglichst gering zu halten, werden das Blendesystem sowie die gesamte Basis zwischen der Probe und dem Zählrohr evakuiert. Die Grenzauflösung beträgt ca. 10 000 Å.

Die Streustrahlung kann abhängig vom Streuwinkel ϑ automatisch registriert werden. Ein Motor hebt über eine Spindel die gesamte Basis sowie das Zählrohr mit regelbar konstanter Geschwindigkeit von Winkeln $\vartheta < 0$ über den Primärstrahl hinweg zu höheren Beugungswinkeln. Der Drehpunkt der Basis liegt auf Probenhöhe.

Für Messungen zu hohen Temperaturen wurde ein besonderer Probenhalter konstruiert. Die Temperaturregelung erfolgt mit Hilfe eines thermorückgefederten Photokleinwiderstandsreglers. Die Temperaturkonstanz ist besser als $\pm 0,5^\circ$

IV.2.2 Die Auswerteverfahren

IV.2.2.1 Auswertung der DTA-Messungen

Abb 19. DTA-Diagramm eines partiell kristallisierten Polymeren mit einem breiten Schmelzintervall

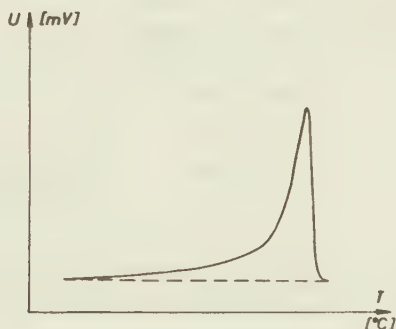


Abb 19 zeigt eine typische Schmelzkurve eines partiell kristallisierten Copolymeren. Registriert wird die Differenzspannung der Thermoelemente zwischen der Probe und Phantom in mV; mittels Eichmessungen mit Silber, dessen C_p -Wert bekannt ist, ist es möglich den mV-Ausschlag in C_p -Werte zu kalibrieren. Für teilkristallisierte Proben findet man den relativen Massenanteil der Kristalle abhängig von der Temperatur aus der nachstehenden Beziehung

$$(89) \quad W^C(T) = (1/\Delta H) \int_T^{\bar{T}_M} \Delta C_p(T) dT$$

$\bar{T}_M$ maximaler Schmelzpunkt

ΔH Schmelzenthalpie des idealen Polymerkristalls

ΔC_p die durch die Umwandlung bedingte Änderung von C_p

Zur Auswertung des Kristallanteils müssen jedoch noch drei Korrekturen angebracht werden:

- 1) ΔH ist eine Funktion von T.
- 2) Im Fall der Copolymeren, wie den kurzkettenverzweigten Polyäthylenen mit unterschiedlichen Seitengruppen, müssen wir die molaren Messgrößen gesondert berechnen, denn die A- und B-Einheiten sollen ohne Rücksicht auf deren Masseninhalte nur gezählt werden.
- 3) Außerdem muß der Einfluß der Grenzflächenenergie berücksichtigt werden.

Für die Änderung der Schmelzenthalpie mit der Temperatur verwenden wir die PLANCK'sche Näherung ⁹⁾

$$(90) \quad \Delta H(T_M^{\infty}) - \Delta H(T) = \Delta C_p \Delta T$$

mit $\Delta C_p = 1 \text{ cal/Grad}$ der für n-Paraffine plausiblen Näherung ¹⁾

$\Delta T = T_M^{\infty} - T$, T_M^{∞} : Fixtemperatur

Die Umrechnung der Messung auf molare Größen liefert ein vom Aufbau des Copolymeren her bestimmtes Korrekturglied

$$(91) \quad f = \frac{X_A M_A + (1-X_A) M_B}{M_A}$$

X_A Molenbruch der A-Komponente (CH_2)

M_A, M_B Molekulargewicht der A- bzw. der B-Comonomereinheit

Die Korrektur der Grenzflächenenergie fordert den Term

$$(92) \quad \Delta H = f \Delta H_0 - 2\sigma_e(T)$$

mit $\sigma_e(T) / \sigma_e(T_M^{\infty}) = \Delta H(T) / \Delta H(T_M^{\infty})$

Damit ergibt sich für den molaren Massenanteil der Kristalle A abhängig von der Temperatur der korrigierte Wert

$$(93) \quad W_{\text{kor.}}^c(\bar{T}) = \frac{\int_{\bar{T}}^{\bar{T}_M} \Delta c_p(\bar{T}) d\bar{T}}{\Delta H(\bar{T}_M^\infty) - \Delta T \left\{ 1 - 2\delta_e(\bar{T}_M^\infty) / \Delta H(\bar{T}_M^\infty) \right\} - 2\delta_e(\bar{T}_M^\infty)}$$

Alle kalorisch ermittelten Kristallanteile in dieser Arbeit entsprechen den aus Gl. (93) ermittelten Werten.

IV.2.2.2 Auswertung der Röntgenweitwinkelbeugung

Die molaren Massenanteile der Kristalle lassen sich auch an Röntgenbeugungsdiagrammen im Weitwinkelbereich ermitteln. Diese Werte stellen eine wertvolle Konsistenzprüfung für die Differenzkalorimetermessungen dar. Das ist insbesondere deshalb wichtig, weil die Feinstrukturanalyse gleichzeitig erkennbar macht, ob sich die Gitterstruktur der Kristalle abhängig vom Aufbau der Copolymeren verändert.

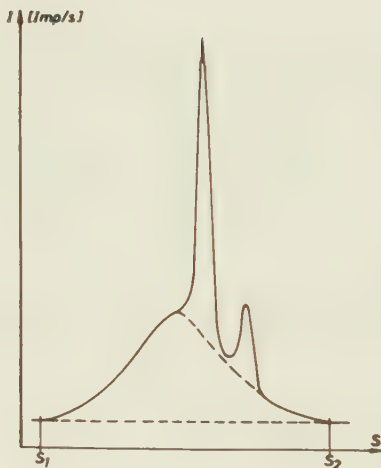
a) Bestimmung des Kristallanteils

Bereits in einer früheren Arbeit ²⁹⁾ konnten wir feststellen, daß das sehr einfache von H. HENDUS ³⁰⁾ gefundene empirische Verfahren zur Bestimmung des Kristallanteils partiell kristallisierter Substanzen sehr gute Werte liefert. Sie stimmen mit den aus einem komplizierten Auswerteverfahren nach W. RULAND ³¹⁾ gewonnenen Werten nahezu überein. Das Verfahren nach H. HENDUS erfordert einen unvergleichlich geringeren Auswertaufwand und hat außerdem den Vorteil, daß nur ein kleiner Winkelbereich ($10^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$) zur Ermittlung des Kristallanteils ausreicht.

Abb 20 veranschaulicht dieses Auswerteverfahren. Es ist ein typisches Beugungsdiagramm für ein partiell kristallisiertes Copolymeres des Äthylens im interessierenden Winkelbereich dargestellt. Das Flüssigkeitsspektrum, das den amorphen Bereichen nach H. HENDUS zugeordnet werden muß, wird durch eine Schmieglinie vom diskreten Spektrum der kristallinen Bereiche abgetrennt. Das Verhältnis I^k/I_a gibt direkt den Massenanteil der Kristalle an.

Abb 20. Röntgenweitwinkelmessung eines partiell kristallisierten Copolymeren des Äthylens. Die gestrichelte Linie trennt die Teilspektren der amorphen und kristallinen Bereiche.

($s = \frac{2}{\lambda} \sin \vartheta$ mit
als Beugungswinkel)



Man kann dieses einfache Näherungsverfahren etwa wie folgt begründen. Die integrale Streuintensität ist in bestimmten Bereichen der Beugungswinkel der Elektronendichte proportional und unabhängig vom Anteil der Kristalle näherungsweise invariant. Daher kann man aus der Bestimmung der integrierten gesamten Streuintensität und aus der abgetrennten Streuintensität der amorphen Bereiche (das flüssigkeitsähnliche Diagramm) den Massenanteil der Kristalle direkt bestimmen.

Der Ausdruck

$$(94) \quad \int_{s_1}^{s_2} I(s) s^2 ds \sim \rho_e \sim m_e$$

- $s = \frac{2}{\lambda} \sin \vartheta$
 $I(s)$ = Intensität der Streustrahlung an der Stelle s
 ρ_e = Elektronendichte
 m_e = Massenanteil der Elektronen

ist der Elektronendichte proportional und innerhalb von $(s_1 - s_2)$ nahezu unabhängig vom Anteil der Kristalle eine Invariante. Man sollte daher den Massenanteil der Kristalle aus der nachstehend definierten Größe bestimmen.

$$(95) \quad w^c = \frac{\int_{s_1}^{s_2} \bar{I}^k(s) s^2 ds}{\int_{s_1}^{s_2} \bar{I}(s) s^2 ds} = \frac{m_e^k}{m_e} = \frac{m^k}{m}$$

$\bar{I}^k(s)$ = Intensität der Streustrahlung der Kristalle in der Wahl
 m_e^k = Masse der Elektronen in den Kristallen
 m^k = Massenanteil der Kristalle
 m = Gesamtmasse der Proben

Da die Elektronen den Atomen und damit den Molekülen fest verbunden sind, wird das Massenverhältnis der Elektronen in den Kristallen m_e^k zur Gesamtmasse der Elektronen m_e mit dem relativen Massenanteil der kristallisierten Bereiche m^k / m selber identisch. Die oben stehende Beziehung vereinfacht sich, wenn wir aus Symmetriegründen jeweils dasselbe s einfach vor das Integral ziehen zu

$$(96) \quad w^c = \frac{\int_{s_1}^{s_2} \bar{I}^k(s) ds}{\int_{s_1}^{s_2} \bar{I}(s) ds} = \frac{\bar{I}^k}{\bar{I}^k + \bar{I}^a}$$

Die Röntgenmessungen an Copolymeren müssen wir wegen der unterschiedlichen Streumassen der Seitengruppen mit Gl. (91) analog wie bei der Auswertung der DTA-Messungen korregieren, wenn wir den molaren Massenanteil der Kristalle ermitteln wollen. Unter der Voraussetzung, daß die Seitengruppen nicht in das Kristallgitter eingebaut werden, ergibt sich: für die "amorphe Intensität" I^a

$$(97) \quad I_{korf}^a = \frac{X_A^+ M_A + X_B^+ M_B}{M_A} \cdot I^a$$

X_A^* , X_B^* Molenbrüche der beiden Comonomeren bezogen auf den amorphen Anteil.

M_A , M_B Molekulargewichte der beiden Comonomeren.

X_A^* und X_B^* sind dabei durch die Beziehungen

$$\begin{aligned} X_A^* &= X_A / (1 - W^C) \\ X_B^* &= X_B / (1 - W^C) \end{aligned} \quad \text{gegeben.}$$

Für den Massenanteil der Kristalle erhält man dann anstelle von Gl.(96)

$$(98) \quad W^C = \frac{\bar{I}^K}{\bar{I}^K + \frac{X_A^* M_A + X_B^* M_B}{M_A} \bar{I}^a}$$

Diese Formel gibt jedoch den Massenanteil der Kristalle nur dann richtig an, wenn die A- und B-Einheiten aus den gleichen Atomgruppen aufgebaut sind. Dies ist z.B. im Fall des linearen Polyäthylens mit aliphatischen Seitengruppen der Fall, denn hier bestehen alle Atomgruppen aus CH_2 bzw. CH_3 und CH -Gruppen, deren Streukraft näherungsweise gleich gesetzt werden kann.

Wenn die Comonomereinheit aber andere Atomgruppen enthält, wie z.B. im Fall des chlorierten Polyäthylens CHCl , dann muß eine weitere Korrektur die unterschiedliche Absorption und Streukraft der Elemente A und B berücksichtigen.

Wie von H.G. KILIAN²³⁾ näher begründet, verwenden wir hier die von KLUG - ALEXANDER³⁶⁾ angegebenen Beziehungen für die Streustrahlung von Mischungen aus A- und B-Elementen:

$$(99) \quad I_A^M = \varepsilon_A (\mu_A / \mu_M) I_A, \text{ bzw.}$$

$$I_B^M = \varepsilon_B (\mu_B / \mu_M) I_B$$

I_A^M, I_B^M Beiträge zur integralen Intensität der Komponente A, bzw. B in der Mischung

$\varepsilon_A, \varepsilon_B$ Gewichtsanteil der Komponenten A und B

μ_A, μ_B Massenschwächungskoeffizienten der Komponenten A und B

μ_M Massenschwächungskoeffizienten der Mischung aus A und B Komponenten

I_A, I_B Integrale Intensität der reinen Komponenten A bzw. B.

μ_M erhält man über die Beziehung

$$(100) \quad \mu_M = \varepsilon_A \mu_A + \varepsilon_B \mu_B$$

Für das Verhältnis der Intensitäten der reinen Komponenten kann man näherungsweise schreiben

$$(101) \quad I_A / I_B = \bar{f}_A^2(0) / \bar{f}_B^2(0) \frac{\varrho_B \mu_B}{\varrho_A \mu_A}$$

$\bar{f}_A^2(0), \bar{f}_B^2(0)$ quadratischer Mittelwert der Atomformfaktoren beim Streuwinkel $\chi = 0$ für die Komponenten A bzw. B

Mit den Gln. (99) - (101) erhält man als Reduktionsformel für die Streuung der Komponenten A gegenüber der Mischung

$$(102) \quad I_A/I_M = \frac{\mu_M/\mu_E}{\left(1 - \frac{f_B^2(0) \rho_A}{f_A^2(0) \rho_B}\right) X_A + \frac{f_B^2(0) \rho_A}{f_A^2(0) \rho_B}}$$

Enthält das Mischsystem wie im Fall der quasi-eutektischen Copolymeren im kristallinen Bereich nur die Komponenten A und im amorphen die Mischung der Komponenten A und B, so muß nur die Streukraft der amorphen Bereiche mit Gl. (102) korregiert werden. Die Massenanteile g_A und g_B beziehen sich dann natürlich auch nur auf die Anteile der Teilchenarten in der amorphen Teilphase.

Sind die "heterogenen" Komponenten A und B in beiden Phasen eingebaut, so muß man das Verteilungsgesetz kennen, um den korrekten Röntgenkristallanteil zu ermitteln.

b) Bestimmung der Gitterabstände

Für die Auswertung der Netzebenenabstände verwendeten wir die BRAGG'sche Beziehung

$$(103) \quad n\lambda = s d \sin \vartheta$$

n Ordnungszahl der Interferenz

λ Wellenlänge der Röntgenstrahlung

d Netzebenenabstand

ϑ Beugungswinkel

Wir bestimmen die Lage der Interferenzmaxima, aus der Mittelung bei $2/3$ der Höhe der Interferenz. Die Probendicken betrugen möglichst genau 1 mm, um Fehler auf Grund unterschiedlicher Absorption zu vermeiden. Im Falle stark absorbierenden Chlors wurde der Einfluss unterschiedlicher Probendicken des chlorierten Polyäthylens experimentell festgestellt. Es wurde dann jeweils eine Probendicke angewendet, bei der geringe Dickenschwankungen vernachlässigbare Fehler in der Lage der (110) bzw. (120) Interferenz verursachen.

IV.2.2.3 Auswertung der Röntgenkleinwinkelmessungen

Die Streukurven im Kleinwinkelbereich weichen aus experimentellen Gründen von den idealen theoretischen Streukurven ab. Die theoretischen Überlegungen beziehen sich auf eine unendlich fein ausgeblendete Lochblende. Das Experiment an der O. KRATKY-Kammer wird aber aus Intensitätsgründen mit einer breiten Spaltblende durchgeführt. Der endlich breite Primärstrahl verursacht eine erhebliche Spaltverschmierung der idealen Streukurve. Daher müssen die gemessenen Streukurven nach einem von O. KRATKY ²²⁾ angegebenen Verfahren "entschmiert" werden.

Die Streustrahlung im Kleinwinkelbereich kann sowohl durch Periodizität in der Kolloidstruktur der partiell kristallisierten Polymeren erzeugt werden, als auch von der Partikelstreuung regellos in einer amorphen Matrix verteilter Kristallite herühren. G. POROD ³⁷⁾ hat verschiedene Fälle theoretisch durchgerechnet. Ein Vergleich mit diesen Rechnungen läßt für unsere Experimente an Copolymeren die Entscheidung zu, daß die Streuung einem leicht gestörten Gitter zugeordnet werden kann ²⁹⁾

Aus den entschmierten Streukurven kann man dann unschwer nach der BRAGG'schen Beziehung den Gitterabstand, die sogenannten Langperiode, berechnen.

Im Kleinwinkelbereich ($\psi < 10^{-3}$ rad) gilt

$$(104) \quad n\lambda = 2 d^+ \sin\psi \approx 2 d^+ \psi$$

n Ordnungszahl der Interferenz

λ Wellenlänge der Röntgenstrahlung

ψ Streuwinkel

d^+ Langperiode

V. Diskussion der Messergebnisse

Es erweist sich als zweckmäßig, die Diskussion in verschiedene Abschnitte aufzuteilen. Wir werden zunächst die "Thermodynamik" athermischer, eutektischer, sowie streng regulärer Copolymer-Systeme und dann die Strukturparameter kristallisierender Copolymer-Systeme diskutieren.

V.1 Diskussion der thermodynamischen Messgrößen

V.1.1 "Athermische" Copolymerensysteme

Wir haben Copolymere des Äthylens mit statistisch ungeordneter Verteilung der Verzweigungen untersucht. Es wurden Copolymere dieses Typs mit Methyl-, Äthyl- und n-Butyl-Seitengruppen dargestellt. Solche Copolymere sollten sich a t h e r m i s c h verhalten, d.h. in diesen Systemen sollte keine Exzess-Mischungsenthalpie auftreten. Man kann annehmen, daß diese Bedingung für die Copolymeren des Äthylens mit seitständigen aliphatischen Kurzketten-Verzweigungen erfüllt ist. Hier wirken zwischen benachbarten Ketten nur VAN DER WAALS-Kräfte. Diese können als schwache Dispersionskräfte in erster Näherung keine so energetischen Wechselwirkungen zwischen Systemelemente bewirken, daß sie eine messbare Exzess-Mischungsenthalpie verursachen.

Wir führen die Berechnung der phänomenologischen Messgrößen von Copolymerensystemen des Äthylens mit seitständigen aliphatischen Kurzkettenverzweigungen schrittweise aus und werden so konsequent belegen, welches der vorher entworfenen Modelle die Wirklichkeit am besten wiedergeben kann.

V.1.1.1 Der maximale Kristallanteil

Der maximale Kristallanteil der pseudo-eutektischen Copolymeren wird streng genommen erst unmittelbar oberhalb der Glastemperatur der flüssigkeitsstrukturierten, amorphen Zwischenbereiche erreicht,

denn erst von dieser Temperatur an zu tieferen Temperaturen hin können sich durch Umordnung keine weiteren Kristalle mehr ausbilden. Wir diskutieren in diesem Abschnitt näherungsweise jedoch den Kristallanteil der Copolymeren, den wir bei Zimmertemperatur gemessen haben. Die Abweichungen dieses Kristallanteils vom maximalen Kristallanteil sind absolut gesehen in allen Fällen vernachlässigbar.

Abb 21 zeigt die molaren Kristallanteile der quasi-eutektischen Copolymeren für die unterschiedlich verzweigten Copolymeren bei Zimmertemperatur.

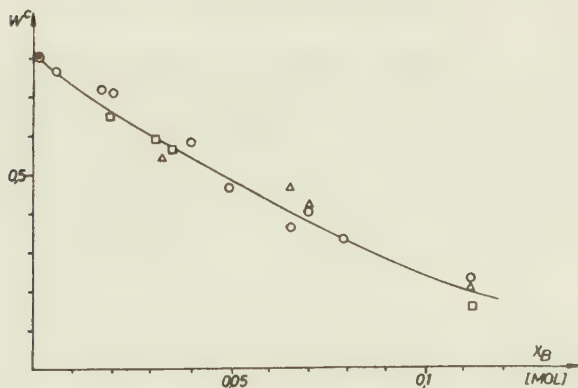


Abb 21. Maximaler, molarer Massenanteil der Kristalle für Copolymere des Äthylens mit verschiedenen aliphatischen Seitengruppen bei Zimmertemperatur abhängig von deren Konzentration.

- | | | |
|---|----------------------|--------------------|
| ○ | lineares Polyäthylen | |
| □ | Methyl | } als Seitengruppe |
| △ | Äthyl | |
| ◊ | n-Butyl | |

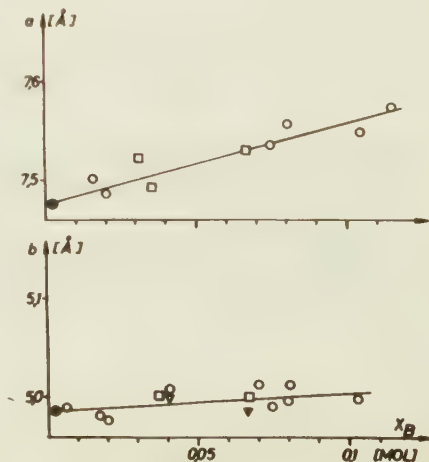
Hierbei sind die relativen Massenanteile der unterschiedlichen CH-R -Einheiten ($\text{R} = \text{Methyl, Äthyl, n-Butyl}$) auf die Masse einer CH_2 -Einheit normiert worden.

Der molare Massenanteil der Kristalle sinkt mit zunehmender Zahl an Verzweigungen für alle Copolymeren gleichartig. Die Kristallisationseinschränkungen der verschiedenartigen Copolymeren sind demnach nur eine Funktion des topologischen Molekülbaues - d. h. nur eine Funktion der Längenverteilung der kristallisierfähigen CH_2 -Folgen. Die Längenverteilung entsteht durch den statistisch ungeordneten Einbau der CH-R -Einheiten. Der sterische Unterschied der Kurzkettenverzweigungen (Methyl-, Äthyl- bzw. n-Butylgruppen) ist offenbar für die Kristallisationsfähigkeit der Copolymerensysteme unwesentlich.

Wenn die CH-R -Einheiten nicht in das Kristallgitter des Polyäthylens eingebaut werden können, wird offensichtlich die Struktur der Copolymer-Ketten vordergründig. Der Ausschluß der CH-R -Einheiten aus dem Kristallgitter wird durch die Messung der lateralen Gitterabstände in den Kristallen der verschiedenen Copolymeren gestützt, die abhängig von der Zahl der CH-R -Einheiten bei Zimmertemperatur aus den (110) bzw. (200) Interferenzen Röntgenographisch ermittelt worden sind (Abb 22).

Abb 22. Abstände der orthorhombischen Gitterzelle der Polyäthylenkristalle in a- und b-Richtung für Copolymeres des Äthylens mit verschiedenen aliphatischen Seitengruppen bei Zimmertemperatur bestimmt aus der (110) und der (200) Interferenz

- | | | |
|---|-------------------|----------------------------|
| ○ | lin. Polyäthylene | } als
Seiten-
gruppe |
| □ | Methyl | |
| △ | Äthyl | |
| ○ | n-Butyl | |



Für alle Copolymere mit verschiedenen aliphatischen Seitengruppen liegen die Messungen auf einer Kurve. Würden die sterisch sehr unterschiedlichen CH-R-Einheiten tatsächlich in das Kristallgitter eingebaut, sollten sich im Gegensatz zum Experiment unterschiedliche Gitteraufweitungen in den Kristallen ergeben.

Wenn die Comonomereinheiten CH-R nicht in die Polyäthylen-Kristalle eingebaut werden können, haben wir pseudo-eutektische Copolymere vor uns, für die wir die theoretischen Beziehungen für den maximalen Kristallanteil im Abschnitt (II 3,4) bereitgestellt haben. Abb 23 belegt, daß man den maximalen, molaren Massenanteil der Kristalle $w_{\max}^c$ (X_A , T_Z) (T_Z = Zimmertemperatur), im Grunde mit allen Modellen bei geeigneter Parameterwahl von M und $\xi_{\min}$ gleich gut beschreiben kann. *)

V.1.1.2 Die maximalen Schmelztemperaturen

Wir bezeichnen als maximale Schmelztemperatur die Temperatur, bei der die letzten experimentell nachweisbaren Kristalle verschwinden. Abb 24 zeigt, daß diese Temperaturen mit steigendem Einbau von CH-R-Einheiten (B-Einheiten) mit einer konvexen Krümmung zur Konzentrationsachse hin absinken. Erst bei relativ hohen Anteilen an B-Einheiten fallen die maximalen Schmelztemperaturen dann plötzlich sehr schnell zu tieferen Temperaturen.

Dieser spezifische Verlauf der Schmelztemperaturen repräsentiert das Verhalten einer thermodynamischen Zustandsfunktion eines quasi-eutektischen Systems, in dem das heterogene Phasengleichgewicht

*) $\xi_{\min}$ kennzeichnet den kleinsten Vielteilchenkettenkristall, der bei Zimmertemperatur noch stabil ist. M ist bekanntlich die Mischungsbreite im Vielteilchenkristall. Die Parameter M und $\xi_{\min}$ können nur aus der zusammengefaßten Diskussion mehrerer Messgrößen abgeleitet werden. Wir bevorzugen aber aus Gründen der Übersicht die schrittweise Darstellung der Sachverhalte.

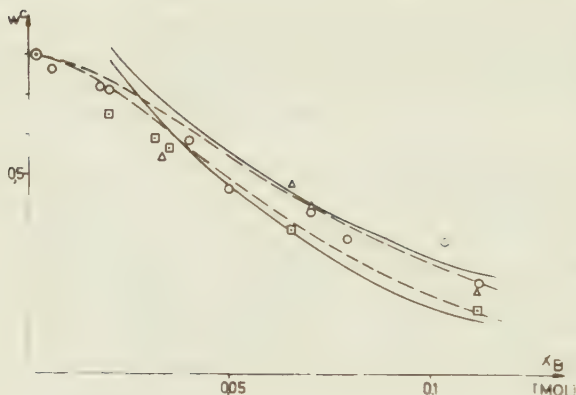


Abb 23. maximaler, molarer Massenanteil der Kristalle für Copolymere des Äthylens mit verschiedenen aliphatischen Seitengruppen bei Zimmertemperatur abhängig von deren Konzentration.

— Rechnung für konstante Mischungsbreite nach Gl. (65a) mit $M = 40$, Kurve 1: $\xi_{\min} = 15$, Kurve 4: $\xi_{\min} = 25$
 - - - Rechnung mit proportionaler Mischungsbreite nach Gl. (66a) mit $M = 2B\xi + 1$, wobei $B = 0.2$. Kurve 2: $\xi_{\min} = 20$, Kurve 3: $\xi_{\min} = 25$.

Die Symbole der Experimente sind aus der Legende von Abb 21 zu entnehmen.

Im statistischen Mittel verfinert genommen ist. Diese Hemmungen führen hauptsächlich daher, daß die kristallisierfähigen CH_2 -kettenstücke (A-Folgen) in den Makromolekülen verknüpft sind. Die quantitative Berechnung der Schmelztemperaturen dieser athermischen Systeme muß also vor allem darüber informieren, wie sich die Schmelzentropie durch die hauptvalenzmäßige Verknüpfung der kristallisierfähigen System-Elemente verändert.

Abb 24 ist zu entnehmen, daß offenbar das Modell des eingereordneten Vierteilchen-Ketten-Kristalls mit konstanter Dicke der longitudinalen Grenzschichten die "Kurvenform" der Experimente am besten wiedergeben kann. Denn nur in dieser Rechnung findet

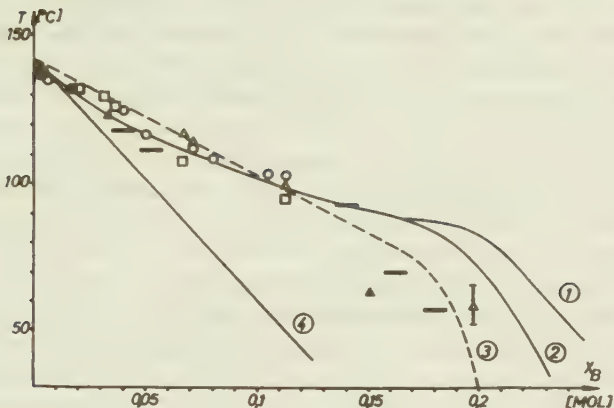


Abb 24 Vergleich von Rechnung und Experiment der maximalen Schmelztemperaturen von Copolymeren des Äthylens mit unterschiedlichen aliphatischen Seitengruppen, abhängig von deren Konzentration.

- Rechnung mit konstanter Mischungsbreite nach Gl. (67) mit $M = 40$, $\xi_{\max} = 6 X_A/X_B$ Kurve 1: $\xi_{\min} = 15$, Kurve 2: $\xi_{\min} = 25$
 - - - Rechnung mit proportionaler Mischungsbreite nach Gl. (68) mit $M = 2B\xi + 1$, wobei $B = 0,2$, $\xi_{\min} = 25$ (Kurve 3).

Kurve 4 stellt die Rechnung des idealen eutektischen Systems mit vollständiger Entmischung nach Gl. (26) dar.

Bei diesen und allen folgenden Rechnungen verwenden wir ansonsten den in der Legende zu Abb 3 angegebenen phänomenologischen Parametersatz. Symbole siehe Abb. 22

— n -Propyl } als Seitengruppe
 ▲ Äthyl } (nach FLORY³).

man die konvexe Durchkrümmung der Schmelzpunktslagen zur Konzentrationsachse hin. Die quantitative Übereinstimmung von Rechnung und Experiment ist im Rahmen der Messgenauigkeit allerdings für beide Modelle etwa gleich.

Die Schmelzpunktsdepression der verzweigten aliphatischen Copolymeren ist offenbar die Folge davon, daß diese als pseudo-

eutektische Systeme anzusehen sind. Diese Schmelzpunktsdepression ist allerdings viel geringer als diejenige im Gleichgewichts-Analogsystem (streng entmisches, eutektisches Vielteilchensystem), dessen Schmelzpunktslagen in Kurve (4) der Abb 24 zum Vergleich berechnet worden ist. Diese sehr ausgeprägten Unterschiede interpretieren wir wie folgt:

Der Vielteilchen-Kettenkristall hat eine geringere "Ersatzdicke" als ein zugeordneter vollstarkkristallisierter Kettenkristall. Hiernach sollten die pseudo-eutektischen Copolymeren an sich tiefere maximale Schmelzpunkte besitzen als das ideale kristallisierende eutektische Analogsystem (mit $K = 1$ in Kurve (4) der Abb 24). Wenn man die Copolymeren mit aliphatischen Kurzkettenverzweigungen weiterhin als athermische Systeme ansieht, sollten die tatsächlich sehr viel kleineren Schmelzpunktsdepressionen dieser Copolymerensysteme entropisch bedingt sein. Man kann nun die Schmelzentropie des Analogsystems, das der Rechnung in Kurve (4) zugrunde liegt, offenbar ausreichend verkleinern, wenn man die Exzessentropie S^E (Gl. 77) einführt und den thermodynamischen Parameter $\chi_s = 1/\bar{S} - 1/\bar{s}$ setzt. Dieser Ansatz enthält die plausible Annahme, daß in der Copolymeren Mischung die kristallisierfähigen CH_2 -Folgen, da sie zu Ketten verknüpft sind, nicht unabhängig voneinander vertauscht werden können. Schon dann, wenn jeweils nur einige benachbarte CH_2 -Folgen in der Kette ihren Platz gemeinsam wechseln, werden im Mittel an der Vertauschung alle überhaupt auftretenden Längen der CH_2 -Folgen beteiligt. Im statistischen Mittel bestehen daher im Copolymerensystem scheinbar keine Teilchengrößenunterschiede. Der Aktivitätskoeffizient des athermischen Vielteilchensystems, das wir als Analogsystem aus den CH_2 -Folgen der "zerlegten" Copolymerketten konstruieren haben, wird damit identisch Eins. Mit diesem plausiblen Ansatz berechnen sich die maximalen Schmelzpunkte der Copolymeren des Äthylens mit seitständigen aliphatischen Kurzkettenverzweigungen über größere Bereiche der Zusammensetzung quantitativ, wie es der Abb 24 zu entnehmen ist.

Die maximalen Kettenkristalle und Schmelztemperaturen zeigen bei sehr kleinen Konzentrationen der B-Einheiten systematische Abweichungen. Diese rühren daher, daß in diesem Bereich Molekülfaltung eintritt ³³⁾. Dann aber ist die Kristalldickenverteilung im System nicht mehr allein aus der Längenverteilung der CH_2 -Folgen in den Copolymerketten abzuleiten. Auch stellen die Faltungskristalle Mischkristalle besonderer Bauart dar, die mit den vorbereiteten theoretischen Modellen nicht erfaßt werden können.

Der starke Abfall der maximalen Schmelztemperaturen bei hohen Comonomereinheiten B wird durch die Existenz einer kleinsten stabilen Kristalldicke $\xi_{\min}$ erzwungen. Die Messung fällt im Vergleich zur Rechnung allerdings schon bei kleineren X_B ab. Diese Abweichungen korrespondieren mit denjenigen der Kristallanteile, die im Vergleich zur Rechnung offenbar etwas zu hoch ausfallen. Diese Abweichungen können verschiedene Ursachen haben und sind im Einzelnen nur schwer begründbar. Man muß z.B. von der Darstellung der Copolymeren her vermuten, daß bei hohen Anteilen an B-Einheiten sich keine vollkommen statistisch ungeordnete Verteilung dieser Gruppen längs der Kette des Makromoleküls mehr ergibt, da bei der Chlorierung das Chlor nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit in direkt benachbarte CH_2 -Gruppen eingebaut wird. Außerdem wächst bei der hohen Zahl an B-Einheiten die Schmelzviskosität sehr stark an. Die teilweise Fraktionierung verschieden verzweigter Ketten beim Ausfällen aus der Lösung, in der die Copolymeren dargestellt worden sind, kann dann kaum mehr durch Tempern im Schmelzzustand aufgehoben werden. Alle diese Gründe zusammengenommen ergeben Unsicherheiten, welche für Diskrepanzen zwischen Rechnung und Experimenten im Bereich hoher Anteile an B-Einheiten durchaus verantwortlich sind.

Aus dem Vergleich zwischen Experiment und Rechnung können wir daher bisher die folgenden Vorstellungen ableiten:

- 1) Die B-Einheiten der untersuchten aliphatischen Copolymeren werden aus dem Kristallgitter der CH_2 -Folgen ausgeschlossen.
- 2) Dadurch wird die Kristalldickenverteilung in partiell kristallisierten Copolymeren durch die Längenverteilung der CH_2 -Folgen in den Makromolekülen definiert bestimmt.
- 3) Die verschieden langen CH_2 -Ketten fraktionieren während der Kristallisation nur noch unvollständig. Es entstehen eingefrorene Vielteilchen-Ketten-Mischkristalle.
- 4) Die Längenunterschiede der CH_2 -Folgen wirken sich im statistischen Mittel in der Mischung von Copolymeren thermodynamisch nicht mehr aus.

Die Berechnung der Schmelzkurven, die wir im nächsten Abschnitt vornehmen, stellt, da alle phänomenologischen Parameter jetzt bekannt sind, eine empfindliche Prüfung der theoretischen Hintergründe dar.

V.1.1.3 Die Schmelzkurven

Wir finden für die pseudo-eutektischen Vielteilchensysteme einer statistisch ungeordneten Verteilung der kristallisierfähigen Kettenstücke prinzipiell ein Schmelzintervall.*) Die Krümmung der Schmelzkurven hängt eindeutig von der Längenverteilung der CH_2 -Folgen und von den Eigenschaften des Vielteilchenkristalls ab.

*) Die molekularen Bedingungen einer statistischen Längenverteilung der kristallisierenden "Teilchenarten" entspricht nicht der eutektischen Zusammensetzung des Vielteilchensystems. Nur in diesem anspruchsvollen Sonderfall würden wir - ähnlich wie im binären oder ternären System - wegen der Indifferenz des heterogenen Gleichgewichtes eine sprunghafte Änderung der extensiven Größen bei konstantem T und P erhalten.

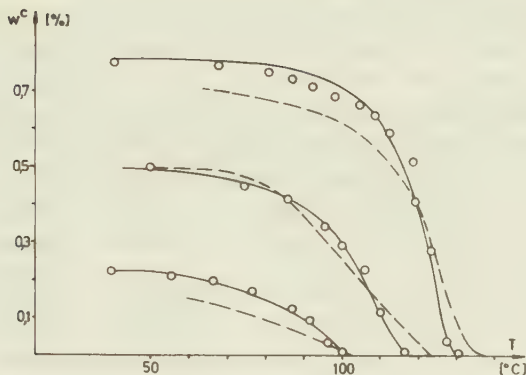


Abb 25. Isobare Schmelzkurven athermischer partiell kristallisierter, pseudo-eutektischer Copolymerer des Äthylens am Beispiel des linearen Polyäthylens mit n-Butyl als Seitengruppe.

- o Experimente mit den Comonomerkonzentrationen $X_B = 0,02$, $X_B = 0,05$ und $X_B = 0,11$
- Rechnung mit konstanter Mischungsbreite mit Hilfe der Gln. (65a) und (78). $M = 40$, $\bar{f}_{\min} = 25$
- - Rechnung mit proportionaler Mischungsbreite mit Hilfe der Gln. (66a) und (78) $\bar{f}_{\min} = 20$, $M = 2B\bar{f} + 1$, wobei $B = 0,2$ ist.

In Abb 25 wird das Experiment in allen Beispielen am besten durch das Modell des eingefrorenen Vielteilchen-Ketten-Kristalls mit konstanter Dicke der longitudinalen Stirnflächen beschrieben. Insbesondere wird die spezifische Krümmung der Messkurven wiedergegeben.

Das Modell des Vielteilchen-Kristalls mit konstanter Dicke der longitudinalen Stirnflächen ist auch physikalisch plausibel. Es bringt deutlich zum Ausdruck, daß die Fraktionierung der verschiedenen

langen CH_2 -Folgen während der Kristallisation in wachsendem Ausmaße verschlechtert wird. Beim Abkühlen bilden sich sukzessive immer dünnere Kettenkristalle. Bei konstanter Dicke der longitudinalen Grenzschichten können daher in die dünneren Kettenkristalle in verstärktem Ausmaß verschieden lange CH_2 -Ketten eingebaut werden. Vorgänge dieser Art aber muß man tatsächlich schon deshalb erwarten, weil die Diffusionsmöglichkeiten der CH_2 -Folgen in der Restschmelze durch die Kristallisation immer stärker eingeschränkt werden.

Die Copolymeren des Äthylens mit aliphatischen Kurzkettenverzweigungen können demnach als *a t h e r m i s c h p s e u d o - e u t e k t i s c h e* Vielteilchensysteme angesehen werden. Die Kristallisationseinschränkungen, die durch die Verkettung der kristallisierfähigen CH_2 -Folgen notwendig eintreten, können in relativ einfacher Weise durch zusätzliche "innere" Parameter erfaßt werden. Man kann sich nun fragen, ob diese Darstellung auch dann noch erfolgreich ist, wenn Wechselwirkungen zwischen Segmenten der Copolymerketten stattfinden, die beim Mischungsprozess Anlaß zu einer Exzess-Mischungsenthalpie geben. Wir werden diese grundlegende Frage am Beispiel chlorierten linearen Polyäthylens im folgenden Abschnitt beantworten.

V.1.2 Streng reguläre Copolymerensysteme

Als wesentliche Modifikation des Molekülbaues im Vergleich zu den Polyäthylenen mit aliphatischen Kurzkettenverzweigungen führen wir jetzt polare B-Einheiten ein. Als einfachstes Beispiel steht uns von der Darstellung der aliphatischen Copolymeren her chloriertes lineares Polyäthylens zur Verfügung. Die CHCl -Gruppe besitzt ein relativ großes Dipolmoment ($\mu = 2 \text{ dyn}^{1/2} \text{ cm}^2$) und ist als "starrer" Dipol direkt in die Kette eingebaut. Die Dipolgruppen werden erfahrungsgemäß die Tendenz zeigen, infolge von Dipol-Dipol-Wechselwirkung antiparallelisierte Paare zu bilden. Damit ändern wir durch Wechselwirkung die thermodynamischen Eigenschaften des Schmelzzustandes. Die Mischung von *c h l o r i e r t e n*

Polyäthylenmolekülen kann demzufolge nicht mehr als athermisches System angesehen werden.

Wir wollen zunächst qualitativ zeigen, daß die chlorierten Polyäthylene tatsächlich abweichendes Verhalten gegenüber den Copolymeren mit aliphatischen Kurzkettenverzweigungen zeigen. Abb 26 belegt, daß die molaren Massenanteile der Kristalle bei Zimmertemperatur abhängig von der Zahl der B-Einheiten für die chlorierten Polyäthylene durchweg kleiner sind, als die der "aliphatischen Copolymeren".

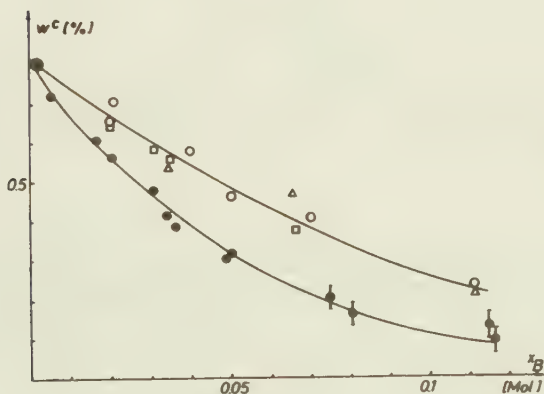
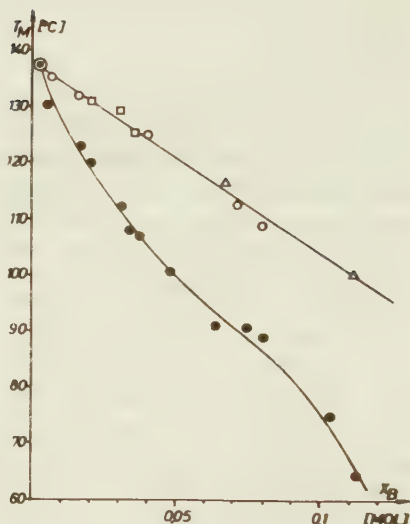


Abb 26. Maximaler molarer Kristallanteil bei Zimmertemperatur von Copolymeren des Äthylens mit aliphatischen Seitengruppen und Chlor als Seitengruppe abhängig von deren Konzentration.

- lineare Polyäthylene
- Methyl) als Seitengruppe
- △ Äthyl)
- n-Butyl)
- Chlor)

Abb 27. Maximale Schmelztemperatur von Copolymeren des Äthylens mit aliphatischen Seitengruppen und Chlor als Seitengruppe abhängig von deren Konzentration

- lineares Polyäthylen
 □ Methyl } als
 △ Äthyl } Seiten-
 ○ n-Butyl } gruppe
 ● Chlor }



außerdem liegen nach Abb 27 die maximalen Schmelztemperaturen deutlich unterhalb derjenigen der aliphatischen Analogsysteme. Da die Größe der seitständigen Kurzkettenverzweigungen, wie wir im Beispiel der aliphatischen Copolymeren zeigen konnten, keinen messbaren Einfluß auf die thermodynamischen Eigenschaften der kristallisierten Systeme haben, können die experimentellen Differenzen zu den chlorierten Polyäthylenen nur den spezifischen Wechselwirkungen zwischen den Dipolen zuzuschreiben sein. Wir werden dies im folgenden darlegen.

V.1.2.1 Die maximalen Kristallanteile

Wir verwenden in der Rechnung das Modell einer streng regulären Mischung von Abschnitt (II.3.4.2). Die energetische Wechsel-

wirkungsparameter χ_H sollen so geringfügig sein, daß keine wesentliche Veränderung der Konformations- und Mischungsentropie im streng regulären System verglichen mit dem athermischen Analogbeispiel eintritt.

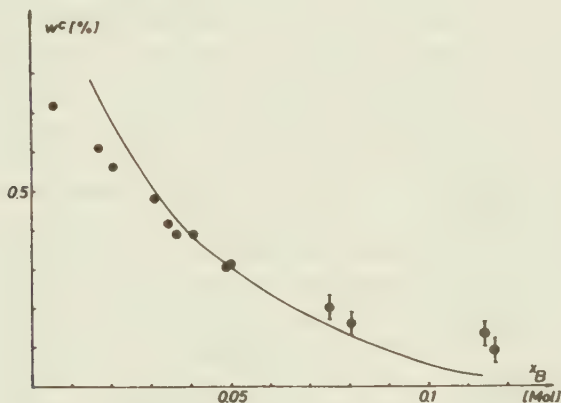


Abb 28. Vergleich zwischen Rechnung und Experiment für den maximalen Kristallanteil bei Zimmertemperatur von unterschiedlich chloriertem linearem Polyäthylen

— Experiment
 — Rechnung nach Gl. (65a) mit konstanter Mischungsbreite mit $M = 40$
 $\xi_{\min} = 45$

Abb 28 belegt, daß man mit dem Modell einer konstanten Mischungsbreite mit demselben $M = 40$ wie bei den aliphatischen Copolymeren, aber mit einem größeren $\xi_{\min} = 45$ die maximalen Kristallanteile abhängig von der Zusammensetzung ebenso gut wie im Beispiel der aliphatischen Copolymeren wiedergeben kann.

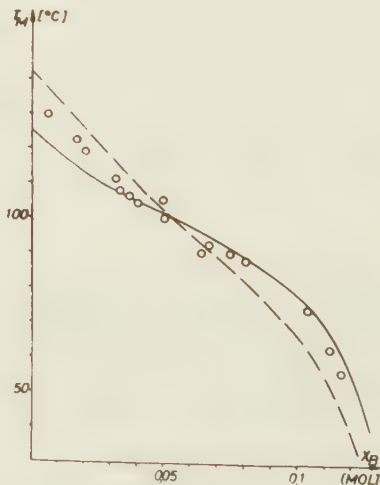
V.1.2.2 Die maximalen Schmelztemperaturen

Mit diesem Parameter M und $\xi_{\min}$ wollen wir jetzt die maximalen Schmelzpunkte der chlorierten Polyäthylene berechnen. Aus der Anpassung der Rechnung mit Gl. (82) am Experiment bei $X_B = 0.05$ gewinnen wir dann einen Wechselwirkungsparameter pro CH_2 -Kettensegment $\bar{\chi}_H$. Berechnen wir nun alle maximalen Schmelztemperaturen mit diesem konstanten Wert, so ergibt sich die durchgezogene Kurve in Abb 29.

Abb 29. Vergleich zwischen Rechnung nach Gl. (82) und Experiment für die maximalen Schmelztemperaturen von unterschiedlich chloriertem Polyäthylen.

- Experiment
- Rechnung mit $\bar{\chi}_H = \text{const} = 0.06$
- .. - Rechnung mit $\bar{\chi}_H = \chi X_B = 1.2 X_B$

beide Rechnungen wurden bei $X_B = 0.05$ angepaßt. Sonstige Parameter: $\xi_{\min} = 45$, $M = 40$. Weitere Parameter wie in Legende zu Abb 3



Diese Rechenkurve beschreibt den durchgebogenen Kurvenverlauf der gemessenen Schmelztemperaturen gegenüber der Konzentrationsachse quantitativ recht gut. Nur bei kleinen X_B -Werten ($X_B < 0.04$)

treten Abweichungen auf. Gravierender als diese Abweichungen aber muß man bewerten, daß der extrapolierte Schmelzpunkt des linearen Polyäthylens mit Konstanten χ_H bei etwa 125°C , d.h. etwa 17 Grad unterhalb des tatsächlichen Gleichgewichtsschmelzpunktes liegt. Dies liegt daran, daß wir bei konstantem χ_H eine von der Zahl der CHCl -Gruppen unabhängige Wechselwirkung zwischen den CH_2 -Gruppen annehmen.

Für kleine Zahlen an Chlordipolen in den Copolymerenketten sollte die formal über die CH_2 -Gruppen "verschmierte" Wechselwirkungsenergie der CHCl -Dipole proportional zu X_B , d.h. der Zahl der überhaupt vorhandenen Dipole sein. Setzt man demzufolge $\chi_H \sim X_B$ so berechnet man bei Anpassung bei $X_B = 0.05$ den in Abb 29 gestrichelten Verlauf der Schmelztemperaturen. Diese Rechnung gibt jedoch für große Konzentrationen an B-Einheiten die gemessenen Schmelztemperaturen schlechter wieder als die voranstehende Rechnung. In beiden Beispielen erfordert die Anpassung der Rechnung an das Experiment einen **n e g a t i v e n** **W e c h s e l w i r k u n g s p a r a m e t e r**. Die Wechselwirkung zwischen gleichlangen Ketten ist demnach bevorzugt. Der χ -Parameter fällt relativ klein aus ($\chi_H = 0.06$), sodaß man nachträglich die Verwendung des streng regulären Modells rechtfertigen kann. ¹⁴⁾

Wie man aus Abb 29 ersieht, beschreibt bei kleinen Konzentrationen X_B ($B = \text{CHCl}$) die Rechnung mit einem zu X_B proportionalen χ -Parameter das Experiment befriedigend. Für größere CHCl -Konzentrationen scheint jedoch der Wechselwirkungsparameter nicht linear von der Zahl der CHCl -Comonomereinheiten abzuhängen, sondern nahezu konstant zu bleiben.

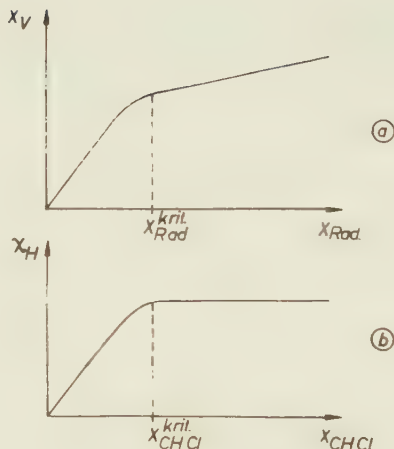
Dies kann physikalisch wie folgt plausibel gemacht werden: Infolge der effektiven physikalischen Vernetzung durch Dipolpaare verringert sich in der Schmelze mit wachsender Zahl an CHCl -Dipolen pro Kette von einer bestimmten Vernetzungsdichte die Chance zu einer Paarbildung (s. Abb. 30b).

Abb 30a. Schematische Darstellung der Vernetzungskonzentration X_V in Abhängigkeit

von der Zahl der erzeugten Radikale X_{Rad} beim Bestrahlen von linearem Polyäthylen in der Schmelze ²⁴⁾

30b. Schematisch dargestellter Verlauf des Wechselwirkungsparameters χ_H in Abhängig-

keit von der Zahl der insgesamt in der Schmelze vorhandenen Chlordipole X_{CHCl} .



Analoges Verhalten findet man beim Bestrahlen von linearem Polyäthylen in der Schmelze mit energiereichen Elektronen für die Zahl der gebildeten Vernetzungsstellen abhängig von der Zahl der erzeugten Radikale. Hier müssen sich, um eine hauptvalenzmäßige Vernetzung zwischen den Polyäthylenketten zu bilden, jeweils zwei der statistisch erzeugten CH-Radikale zusammenfinden. Auch hier nimmt von einer bestimmten Vernetzungskonzentration, d.h. einer bestimmten mittleren Netzbogenlänge an, die Zahl der Vernetzungen (Paarbildung) nur noch sehr langsam zu (s. Abb 30a).

V.1.2.3 Der Schmelzverlauf

Abb 31 belegt schließlich, daß auch die Schmelzkurven von chloriertem Polyäthylen gut mit dem zuvor erstellten, unveränderten Parametersatz beschrieben werden können.

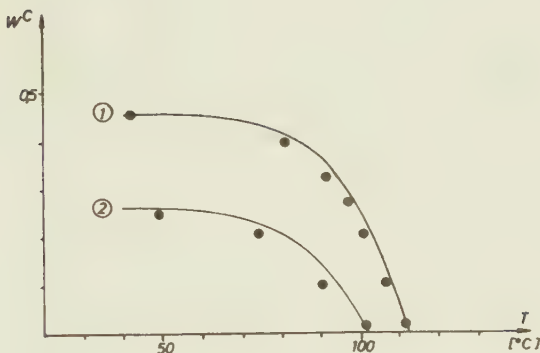


Abb 31. Isobare Schmelzkurven für partiell kristallisierte Copolymere des Äthylens mit Chlor als Seitengruppe. Kurve 1 $X_B = 0.03$, Kurve 2 $X_B = 0.05$. • Experiment — Rechnung mit den Gln. (65a) und (82) Die Parameter sind dieselben wie in Abb 30.

Wie man sieht, kann man mit dem Modell einer streng regulären Mischung die partiell kristallisierten Zustände an chloriertem Polyäthylen phänomenologisch gut beschreiben.

V.2 Parameter der Kolloidstruktur der pseudo-eutektischen kristallisierten Copolymeren.

Bislang haben wir mit Hilfe eines konkreten Strukturmodells für eingefrorene Vielteilchen-Ketten-Kristalle nur phänomenologische Messgrößen theoretisch interpretiert. Wir können das Vertrauen in diese Vorstellungen wesentlich erhöhen, wenn wir die Modell-

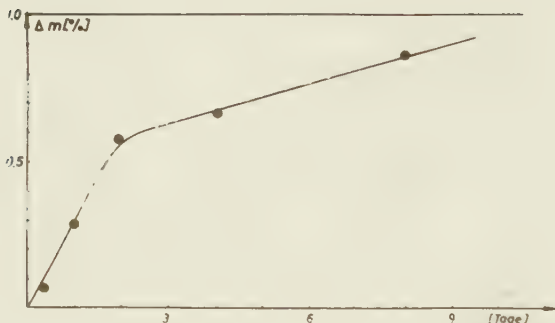


Abb 32. Relativer Massenverlust einer partiell kristallisierten, chlorierten Polyäthylenprobe abhängig von der Dauer der Nitrierung. Der molare Massenanteil der Kristalle betrug bei der Ausgangsprobe $\bar{W}^c = 0,45$.

vorstellungen durch direkt ermittelte Strukturparameter verifizieren können. Hierzu wollen wir zwei Wege einschlagen:

- 1) Wir ermitteln mit Hilfe chemisch selektiver Abbauethoden die mittlere Dicke der Kettenkristalle und vergleichen diese mit den zugeordneten theoretischen Werten.
- 2) Wir beobachten die thermischen Veränderungen der Kolloidstruktur abhängig von der Zusammensetzung der Copolymeren sowie abhängig vom Typ der seitständigen Gruppen und versuchen, diese zu berechnen.

V.2.1 Die aus Abbauxperimenten bestimmte mittlere Kristallitdicke.

Eine einzigartige Möglichkeit zur direkten Bestimmung von Strukturparametern in partiell kristallisierten Polymeren und

Copolymeren des Äthylens bietet der selektive Abbau der amorphen Zwischenbereiche mit Hilfe rauchender Salpetersäure. Aus der Abb 32 erkennt man sehr deutlich, daß die Massenverluste pro Zeiteinheit so lange sehr hoch liegen, wie noch amorphe Zwischenbereiche bestehen. Etwa von der kritischen Zeit von zwei Tagen an (diese kritische Zeit hängt von speziellen Bedingungen des Experimentes ab ²⁶⁻²⁸) findet man einen vergleichsweise geringeren Massenverlust. Hier werden nun auch schrittweise Kristalle abgebaut.

Für unsere Zwecke interessieren wir uns nur für die Kristallreste nach hinreichend langer Nitrierzeiten. Nehmen wir an, daß dann jede Kette eine COOH- oder auch eine NO₂-Gruppe am Ende trägt, dann können wir durch eine chemische Vollanalyse leicht den Mittelwert der Kristalle aus den mittleren Kettenlängen des abgebauten Restes abschätzen.

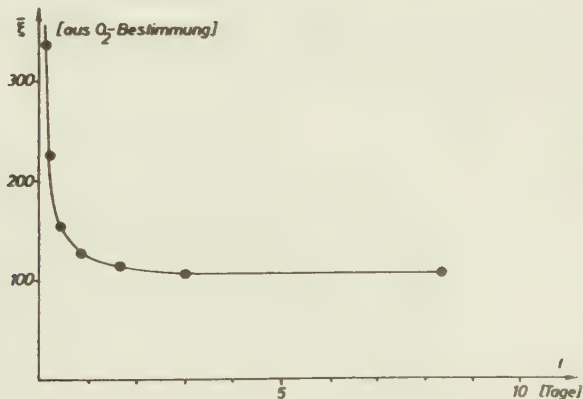


Abb 33. Mittlere Kettenlänge einer oxydativ abgebauten, partiell kristallisierten, chlorierten Polyäthylenprobe abhängig von der Dauer der Oxydation. Die mittlere Kettenlänge ξ ist aus der Sauerstoffanalyse mit Hilfe von Gl. (105) berechnet.

Wie die chemische Vollanalyse zeigt, entstehen beim oxydativen Abbau im wesentlichen COOH- und kaum NO₂-Endgruppen. Die mittlere Kettenlänge ergibt sich dann schon genähert aus der quantitativen Bestimmung des Sauerstoffs zu

$$(105) \quad \bar{\xi} = 2 \left\{ 1 + (g_{\text{COOH}}/g_{\text{CH}_2})(M_{\text{CH}_2}/M_{\text{COOH}}) \right\}$$

$g_{\text{CH}_2}, g_{\text{COOH}}$ relative Gewichtsanteile der CH₂- bzw. COOH-Gruppen

$M_{\text{CH}_2}, M_{\text{COOH}}$ Molekulargewichte der CH₂- bzw. COOH-Gruppen.

Abb 33 läßt für ein Abbaubeispiel erkennen, daß die so ermittelte mittlere Kettenlänge bei langen Nitrierzeiten nahezu keine Veränderung mehr zeigt. Das bedeutet, daß die Kristalle im wesentlichen nur von den lateralen Seiten her abgebaut werden. Die longitudinalen Stirnflächen der Kristalle sind wahrscheinlich in diesem Stadium längst durch COOH- bzw. NO₂-Endgruppen gegenüber weiterer Oxydation "geschützt".

Tabelle 1

Chlor - Konzentration X_B [MOL]	$\bar{\xi}$ [C-Atome] theoretisch	$\bar{\xi}$ [C-Atome] aus Analyse
0,036	72	65
0,035	73	82
0,0165	105	107
0,008	169	145

Tabelle 1 zeigt für verschieden chlorierte Polyäthylene den Vergleich der mittleren Kristalldicke, die einmal aus der Rechnung als die mittlere Dicke der Kettenkristalle des Zweiphasen-Ersatzmodells nach Gl. (85) und zum anderen aus der Vollanalyse der Restprodukte

gewonnen worden sind. (mit Hilfe von Gl. (105)) Bis auf die Probe mit der kleinsten Konzentration ($X_B = 0.008$) stimmen die verglichenen Werte sehr gut überein. Der Gang mit der Konzentration von B-Einheiten macht deutlich, daß die mittlere Kristalldicke in den pseudo-eutektischen Copolymerensystemen definiert durch die Längen-Verteilung der CH_2 -Folgen im System bestimmt wird. Im Gegensatz zu Ausdeutungen in der Literatur haben die kinetischen Kristallisationsbedingungen bei behutsamer thermischer Vorbehandlung im diskutierten Bereich der Comonomer-Zusammensetzung nur sehr untergeordnete Bedeutung.

Diese sehr eindrucksvollen Experimente lassen es leider nicht zu, das selektive "eutektische" Aufschmelzen der Kristalle abhängig von der Temperatur für Copolymere bestimmter Zusammensetzung direkt zu verfolgen. Hierzu werden wir die Röntgenkleinwinkelmessungen heranziehen.

V.2.2 Die Langperioden der Kolloidstruktur partiell kristallisierter Copolymerer des Äthylens

Die Zuordnung der BRAGG-Abstände, die aus der Lage der Röntgen-Kleinwinkelinterferenz der partiell kristallisierten Copolymeren berechnet werden, zu molekularen Parametern ist bis heute nicht sicher. Dies liegt nicht zuletzt daran, daß in einer Probe mit quasiisotroper Verteilung der Kettenkristalle trotzdem "Mizellenstrukturen" - nämlich kleine Päckchen dichter gepackter Lamellenkristalle - bestehen. Man weiß daher nicht, wie das ohnehin informationsarme, flüssigkeitsähnliche Beugungsdiagramm im Röntgenkleinwinkelbereich im Einzelnen entsteht.

Im Beispiel der Copolymeren aber haben wir die besondere Chance, auch Proben mit relativ kleinen Kristallanteilen zu untersuchen. Hier ist zu vermuten, daß das im Abschnitt (III.2) entworfene Kubusmodell ein brauchbares statistisches Ersatzmodell für die Kolloidstruktur derartiger Systeme darstellt. P.J. FLORY³⁸⁾ hat schon gefunden, daß obtisch nachweisbare Sphärolithstrukturen in

kristallisierten Copolymeren des Äthylens für Zusammensetzungen $X_B > 0.02$ nicht mehr nachzuweisen sind. Von hier aus erscheint es gerechtfertigt, wie es auch von H.G. KILIAN und E.W. FISCHER³³⁾ wahrscheinlich gemacht werden konnte, das Kubusmodell von $X_B > 0.02$ zu höheren Konzentrationen X_B hin zur Berechnung der Messungen anzuwenden.

Abb 34 zeigt zunächst die Langperioden der verschiedenen aliphatischen bzw. auch chlorierten Copolymeren des Äthylens abhängig von deren Zusammensetzung bei Zimmertemperatur. Die

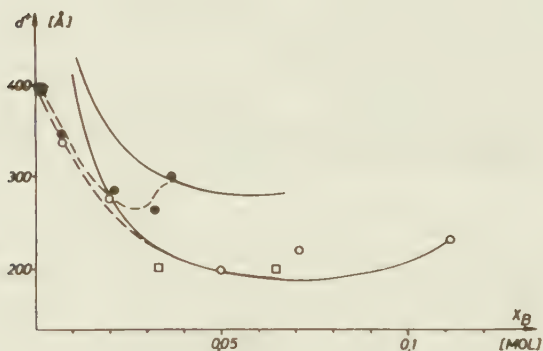


Abb 34. Langperiode für verschiedene Copolymere des Äthylens abhängig von der Konzentration der Comonomereinheiten bei Zimmertemperatur

□ Methyl)
○ n-Butyl) als Seitengruppe
● Chlor)

— Rechnung für das Kubusmodell nach Gl. (88) mit $f_{\min} = 20$ für Copolymere mit aliphatischen Seitengruppen bzw. $f_{\min} = 45$ für chloriertes Polyäthylen; $a = b = 4$.

- - - Experimenteller Verlauf der Langperiode. Hier wird die Kolloidstruktur durch Bildung von kleineren Faltungskristallen bestimmt.

Kolloidstruktur der Polyäthylene mit unterschiedlichen aliphatischen Seitengruppen stimmt offensichtlich überein. Dies steht in voller Entsprechung zu den phänomenologischen Messgrößen ($W^C(T)$, $T_{\max}$). Das macht den engen Zusammenhang zwischen den phänomenologischen Parametern und den Parametern der Kolloidstruktur von kristallisierten Copolymeren direkt sichtbar. Es ist in diesem Sinne sehr befriedigend, wenn die Langperioden mit Hilfe des Kubusmodells abhängig von der Zusammensetzung nach Formel (88) quantitativ gut berechnet werden können. Die Rechnung ist in Abb 34 durch die ausgezogene Kurve wiedergegeben.

Man erkennt von etwa $X_B = 0.03$ an, daß die Rechnung zu kleinen Konzentrationen X_B hin zunehmend größere Langperioden als das Experiment ergibt. Für diese Diskrepanz ist wieder die Molekülfaltung verantwortlich. In diesem Konzentrationsbereich werden die Abmessungen der Kristalle in den kristallisierten Copolymer-systemen nicht mehr eindeutig durch die Längenverteilung der CH_2 -Folgen festgelegt.

Von den chlorierten Polyäthylenen konnten leider nur wenige Langperioden gemessen werden. Zu hohen X_B hin wächst offenbar die Dichte der amorphen Zwischenbereiche so stark an, daß sie mit derjenigen der Kristalle mehr und mehr übereinstimmt. Da die Streukraft im Kleinwinkelbereich nach G. POROD ³⁷⁾ dem Ausdruck

$$I \sim v^c (1 - v^c) \Delta \rho^2$$

$$\text{mit } \Delta \rho = \rho_c - \rho_a \quad \rho_c = \text{Dichte der Kristalle} \\ \rho_a = \text{Dichte der amorphen Bereiche,}$$

proportional ist, erhält man mit $\rho_c \approx \rho_a$ keine messbaren Streueffekte mehr. Im Rahmen der wenigen Messungen kann man aus dem Vergleich von Rechnung und Experiment abschätzen, daß bei kleinen X_B offenbar die kinetischen Kristallisationsbedingungen eine sehr ähnliche Kolloidstruktur wie in den aliphatischen Copolymeren erzeugen. Die Langperioden stimmen hier für beide Copolymerklassen

überein. Erst bei $X_B = 0.03$ scheinen sich in den chlorierten Proben Kettenkristalle auszubilden, deren Dickenverteilung der Längenverteilung der CH_2 -Folgen zugeordnet ist. Für diese Probe liegt die Messung auf der berechneten Kurve (s. Abb 34).

Messungen der Langperioden abhängig von der Temperatur sollten die Vorstellungen überprüfen, ob die Kettenkristalle beim Aufheizen der Dicke nach selektiv - mit den dünnsten bei den tiefsten Temperaturen beginnend - aufschmelzen. Die Langperiode sollte unter diesen Umständen in definierter Weise anwachsen. Unter Vernachlässigung der Dichtenunterschiede zwischen den Phasen läßt sich dieses Wachstum aus der Formel (88) ablesen: Die Zunahme der Langperioden beim selektiven Aufschmelzen wird einmal durch die Vergrößerung der mittleren Dicke der Kettenkristalle und zum anderen dadurch erzeugt, daß der Massenanteil der Kristalle absinkt.

Abb 35. Langperiode eines Copolymeren des Äthylens mit n-Butyl als Seitengruppe abhängig von der Temperatur. $X_B = 0.07$
 o Experiment
 — Rechnung nach Gl. (88)
 Parametersatz s. Legende zu Abb 25, 34.

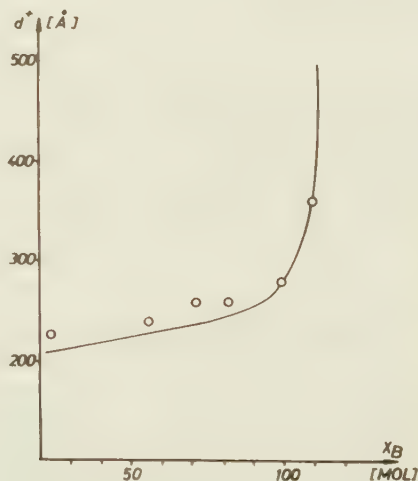
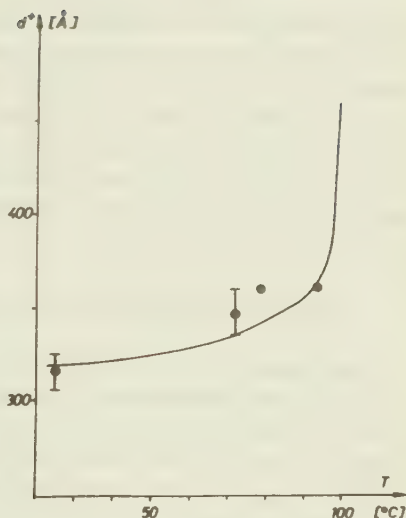


Abb 36. Langperiode eines Copolymeren des Äthylens mit Chlor als Seitengruppe abhängig von der Temperatur.

$$X_B = 0.035$$

o Experiment
— Rechnung nach Gl. (88)

Parametersatz wie in Abb 31 und 34.



Die Abbildungen 35 und 36 zeigen den Vergleich von Rechnung und Experiment für Copolymere des Äthylens mit n-Butyl bzw. Chlor als Seitengruppe. Die Übereinstimmung von Rechnung und Experiment beweist eindringlich die Grundvorstellungen über das "selektive" Aufschmelzen der verschieden dicken Kettenkristalle in pseudo-eutektischen Copolymeren.

Wir dürfen hier anmerken, daß man Langperioden-Interferenzen bis kurz oberhalb vom Schmelzpunkt messen kann. Die Kleinwinkelstreuung geht keineswegs von diskontinuierlicher in kontinuierliche Streuung über. Dies sollte man aber erwarten, wenn die letzten Kristalle sich ohne Lagekorrelation statistisch ungebunden orientieren können (Partikelstreuung). Die Kristalle der Copolymeren zeigen also auch dann noch Lagekorrelationen, wenn deren Massenanteil sehr klein geworden ist. Dies ist eine unmittelbare Folge der Fraktionierung der Systemelemente in kolloi -

da den Abmessungen, die beim Kristallisieren notwendig eintritt.

Man kann abschließend festhalten, daß alle verfügbaren Strukturdaten auf der Grundlage der in dieser Arbeit präzisierten Modellvorstellungen für pseudo-eutektische Copolymersysteme theoretisch beschrieben werden können. Wie wir an anderer Stelle belegen, lassen sich auch die elastischen Eigenschaften der pseudo-eutektischen Copolymersysteme ohne wesentliche, zusätzliche Annahmen theoretisch quantitativ beschreiben ³⁹⁾.

V.3 Abschließende allgemeine Bemerkungen

Die grundlegende Eigenschaft eutektischer Systeme besteht in der differenzierten Unterscheidung der Teilchenarten beim Kristallisieren. Es sind Eigenschaften, die bei der Betrachtung heterogener Phasengleichgewichte relativ kleinen Unterschieden der Systemelemente große Bedeutung zukommen lassen. Ganz in dieser Richtung liegt die Erkenntnis, daß man auch molekulardisperse Homopolymersysteme aus chemisch gleichartig aufgebauten linearen Ketten bereits als eutektische Vielteilchensysteme auffassen muß ^{16,17)}.

Wenn dann schließlich bei hinreichend langen Ketten Abweichungen vom idealen eutektischen Verhalten der Polymersysteme auftreten, die nicht mit "Molekülfaltung" zusammenhängen, so zeigen diese Systeme beim Kristallisieren doch wenigstens im Mittel immer noch "eutektische Fraktionierung" ¹⁶⁾. Diese Tendenz bleibt sogar dann noch erhalten, wenn man zu pseudo-eutektischen Copolymeren übergeht. Auch hier strebt das System beim Kristallisieren noch einen Zustand an, der sich gut aus einem passenden eutektischen Ersatzsystem durch Berücksichtigung der Abweichungen herleiten läßt.

Alle Abweichungen der realen kristallisierenden Polymeren- und Copolymerensysteme vom theoretisch formulierten, thermodynamischen Gleichgewicht sind deshalb relativ leicht zu fassen, weil sie von der Molekülstruktur her übersehen werden können. Dies ist auch die Ursache dafür, daß diese Nichtgleichgewichtssysteme (eingefrorene

heterogene Phasengleichgewichte) eine enge Korrelation zwischen Kolloidstruktur und phänomenologischen Kenngrößen zeigen. Wir glauben, daß wir dies am Beispiel der kristallisierenden Copolymeren des Äthylens deutlich aufgezeigt haben.

VI. Zusammenfassung

Nach einer Darlegung der Grundlagen der Thermodynamik eutektischer Vielteilchensysteme werden Modellvorstellungen für kristallisierende Copolymersysteme präzisiert. Es sollen sich Kettenkristalle ausbilden, in denen die kristallisierfähigen Folgen der Copolymeren gestreckt und wohlgeordnet eingebaut sind. Als Abweichung vom Gleichgewicht eutektischer Systeme wird es aber für die Copolymeren zugelassen, daß kristallisierfähige Folgen verschiedener Längen in dieselben Kettenkristalle eingebaut werden können. Unter der Voraussetzung, daß:

- 1) die Bedingung des stofflichen Gleichgewichtes im Kristall mit der Schmelze für jede der Teilchenarten jeweils zu derselben Schmelztemperatur des Kettenkristalls führt und
- 2) die Zusammensetzung im Kristall mit dessen Ausbildung eingefroren wird,

wird die "Thermodynamik unterschiedlicher Modelle für dieses pseudo-eutektische System mit eingefrorenen Vielteilchen-Ketten-Kristallen formuliert. Auch Strukturparameter der kristallisierten Copolymeren werden unter zusätzlichen Modellannahmen theoretisch abgeleitet.

Zur Prüfung der theoretischen Ansätze wurden Copolymere des Äthylens mit seitständigen aliphatischen Kurzkettenverzweigungen in unterschiedlicher Zahl über die Zwischenstufen chlorierter Produkte hergestellt und durch Analyse charakterisiert.

Als phänomenologische Größen können der molare Kristallanteil und die maximalen Schmelztemperaturen der verschiedenen Copolymeren abhängig von den Variablen in guter Übereinstimmung mit dem Experiment berechnet werden. Alle Copolymeren mit verschieden langen aliphatischen Kurzkettenverzweigungen zeigen dieselben molaren Kenngrößen, die auf der Grundlage athermischen Mischungsverhaltens theoretisch voll erfaßt werden.

Polare Gruppen, wie das seitständige Chlor, verursachen zusätzliche Kristallisationseinschränkungen durch "physikalische Vernetzung" infolge von antiparallelisierten Dipol-Paaren. Im Sinne der klassischen Thermodynamik kann man auch diese kristallisierten Copolymeren als *st r e n g r e g u l ä r e* Systeme phänomenologisch quantitativ beschreiben. Die theoretische Darstellung zeigt deutlich, daß nur ein bestimmtes Grenzmodell für die Vielteilchen-Ketten-Kristalle die Experimente richtig wiedergibt.

Die Grundvorstellungen des pseudo-eutektischen Modells werden wesentlich dadurch gestützt, daß sich aus chemischen Abbau-Experimenten dieselbe mittlere Kristalldicke wie aus der Theorie berechnen läßt. Auch die Langperiode als Kenngröße für den mittleren Kristallabstand im partiell kristallisierten System läßt sich theoretisch quantitativ abhängig von der Zusammensetzung und sogar von der Temperatur ableiten.

Die quantitative Darstellung der Experimente an den verschiedensten kristallisierten Copolymeren mit Hilfe einer pseudo-eutektischen Betrachtung belegt, daß in bestimmten Grenzen die Makromolekülstruktur bei der Kristallisation für phänomenologische Messgrößen wie für Parameter der Kolloidstruktur entscheidend wird.

VII. Anhang

VII.1 Abschätzung des Gliedes $Z(T) \sum_{\xi^*} \xi e^{-\xi Q^+}$

Wir wollen in Gl. (46) das Korrekturglied $a = Z(T) \sum_{\xi^*}^{\xi_{\max}} \xi e^{-\xi Q^+}$ abschätzen und mit dem Glied $b = \sum_{\xi^*}^{\xi_{\max}} \varphi(\xi)$ vergleichen. Um die Rechnung zu vereinfachen, wählen wir als obere Summationsgrenze anstelle $\xi_{\max}$ den Wert ∞ . Dann erhalten wir für a mit $y = e^{-Q^+}$

$$(1.1) \quad a = Z(T) y \frac{d}{dy} \left(\sum_{\xi^*}^{\infty} y^{\xi^*} \right)$$

$$(1.2) \quad = Z(T) y \frac{d}{dy} \left(\frac{y^{\xi^*+1}}{1-y} \right)$$

$$(1.3) \quad = Z(T) y \left\{ \frac{(\xi^*+1) y^{\xi^*} (1-y) + y^{\xi^*+1}}{(1-y)^2} \right\}$$

$$(1.4) \quad = Z(T) e^{-(\xi^*+1)Q^+} \left\{ \frac{(\xi^*+1)(1-e^{-Q^+}) + e^{-Q^+}}{(1-e^{-Q^+})^2} \right\}$$

$$(1.5) \quad a = \frac{Z(T) e^{-(\xi^*+1)Q^+}}{(1-e^{-Q^+})^2} \left\{ \xi^* (1-e^{-Q^+}) + 1 \right\}$$

Für das Beispiel einer statistisch ungeordneten Kettenlängenverteilung $\varphi(\xi) = X_A^{\xi} (1-X_A)^2 \xi$ wählen wir speziell $X_A = 0,95$ und $\xi^* = 60$

Dann folgt für

$$b = \sum_{\xi=60}^{\infty} \varphi(\xi) = 0,181$$

Aus der Koexistenzbedingung (26) folgt als Koexistenztemperatur für Kettenkristalle der Länge $\xi^* = 60$: $T(60) = 334^\circ\text{K}$.

Für Q^+ und $Z(T)$ folgen dann aus Gl. (35)

$$Q^+ = 0,2164, \quad Z(T) = 2,9$$

Für a ergibt sich nach Gl. (1.5) der Betrag

$$a = 6,1 \cdot 10^{-3}$$

Als relative Korrektur berechnet sich

$$a/b = 0,03$$

Das Korrekturglied $a = Z(T) \sum_{\xi_n} \xi_n e^{-\xi_n Q^+}$ bringt also nur eine relative Korrektur von 3% gegenüber $\sum_{\xi_n} \varphi(\xi)$ und kann daher bei den Berechnungen der experimentellen Daten vernachlässigt werden.

VII.2 Berechnung der Aktivitäten

Wir berechnen die Aktivitäten der Ketten ξ_i in den eingefrorenen Vielteilchen-Ketten-Kristallen

- für konstante Mischungsbreite ($M = 2a+1$) bzw.
- für proportionale Mischungsbreite ($M = \frac{1}{2}2B+1$).

Hierbei führen wir die Rechnungen für zwei Grenzmodelle aus, die - wie wir früher gezeigt haben - über die Verteilung der verschiedenen langen Ketten im eingefrorenen Vielteilchen-Ketten-Kristall unterschiedlich verfügen.

a) Konstante Mischungsbreite

α) Die Ketten ξ_i können in Kettenkristalle der Dicke $\xi_i^k - a \leq \xi_i \leq \xi_i^k + a$ eingebaut werden. Wir werden jetzt

über die Anzahl der in die verschiedenen Kristalle eingebauten Ketten der Länge ξ_i verfügen. Hierzu postulieren wir erstens: Die Zahl der Ketten ξ_i im Kristall ξ_m , $n_m^k(\xi_i)$, soll zur a priori Zahl der Ketten ξ_i nämlich $n^o(\xi_i)$ proportional sein. Es gilt daher

$$(2.1) \quad n_m^k(\xi_i) \sim n^o(\xi_i)$$

Zweitens soll nun die Zahl aller Ketten, die in dem Kristall ξ_m^k eingebaut werden, identisch mit der a priori Zahl der Ketten ξ_m sein. Damit wird aus (2.1)

$$(2.2) \quad n_m^k(\xi_i) = f(\xi_i) n^o(\xi_i) n^o(\xi_m)$$

$f(\xi_i)$ ist der Normierungsfaktor, der bei der Verteilung der Ketten ξ_i auf verschiedene Kettenkristalle berücksichtigen soll, daß im System im Ganzen nur $n^o(\xi_i)$ Ketten dieser Länge zur Verfügung stehen.

Wir haben damit die nachstehende Normierungsbedingung zu erfüllen:

$$(2.3) \quad \sum_{\xi_m = \xi_i - a}^{\xi_i + a} n_m^k(\xi_i) = n^o(\xi_i) = f(\xi_i) n^o(\xi_i) \sum_{\xi_m = \xi_i - a}^{\xi_i + a} n^o(\xi_m)$$

Hieraus folgt:

$$(2.4) \quad f(\xi_i) = \frac{1}{\sum_{\xi_m = \xi_i - a}^{\xi_i + a} n^o(\xi_m)}$$

Damit erhalten wir anstelle von (2.2)

$$(2.5) \quad n_m^k(\xi_i) = n^o(\xi_m) \left\{ n^o(\xi_i) / \sum_{\xi_m = \xi_i - a}^{\xi_i + a} n^o(\xi_m) \right\}$$

Für den Spezialfall einer statistisch ungeordneten Längenverteilung der Ketten aber gilt für alle ξ_i

$$(2.6) \quad n^o(\xi_i) / \sum_{\xi_m = \xi_i - a}^{\xi_i + a} n^o(\xi_m) = \text{const.}$$

Alle verschieden langen Ketten ξ_i im Kettenkristall ξ_m^k mit $\xi_m - a \leq \xi_i \leq \xi_m + a$ werden daher unter den angegebenen Voraussetzungen zahlenmäßig gleich häufig in den Vielteilchenkristall eingebaut.

Die Gesamtzahl aller in den Kristall eingebauter Ketten ξ_i wird dann gleich

$$(2.7) \quad N(\xi_m^k) = (2a+1) n_m^k(\xi_i)$$

Der Gewichtsanteil dieser Kristalle errechnet sich mit Hilfe der mittleren Kettenlänge sehr einfach. Die mittlere Kettenlänge im Vielteilchenkristall ist wegen des zahlenmäßigen gleichen Einbaus aller Ketten gleich ξ_m . Wir finden für den Massenanteil $q(\xi_m^k)$ auf diese Weise

$$(2.8) \quad q(\xi_m^k) = \xi_m^k N(\xi_m^k)$$

Nachdem nun die Konzentrationen der verschieden langen Ketten in den Vielteilchen-Ketten-Kristallen bekannt sind, können wir die Aktivitäten in diesen Kristallen berechnen.

Die Aktivität der Ketten ξ_i im Vielteilchen-Ketten-Kristall ξ_m^k wird dann

$$(2.9) \quad \begin{aligned} a_m^k(\xi_i) &= \varphi_m^k(\xi_i) f_m^k(\xi_i) \\ &= \frac{\xi_i n_m^k(\xi_i)}{q(\xi_m^k)} f_m^k(\xi_i) \end{aligned}$$

Zur Berechnung der zugeordneten Aktivität der Teilchenart ξ_i in der Schmelze müssen wir berücksichtigen, daß ein Teil der Ketten ξ_i bereits in Vielteilchen-Ketten-Kristalle $\xi_l^k > \xi_m^k$ eingebaut worden sind. Die Zahl dieser Ketten ist wie folgt gegeben:

$$(2.10) \quad N_r = \sum_{\xi_l = \xi_m^k + 1}^{\xi_i + a} n_m^k(\xi_l)$$

Hiermit können wir für die Aktivität der Teilchenart ξ_1 in der Vielteilchenschmelze direkt formulieren

$$(2.11) \quad a_m^s(\xi_i) = (\varphi^o(\xi_i) - \xi_i N_v) \frac{1}{1 - w_F^c} f_m^s(\xi_i)$$

wobei

$$(2.12) \quad w_F^c = \sum_{\xi_v > \xi_m} q(\xi_v^k)$$

gleich dem Massenanteil aller im System kristallisierten Ketten ist (w^c erfaßt hier die gesamten Ketten ohne Rücksicht darauf, daß Teile dieser Ketten flüssigkeitsähnliche Struktur einnehmen, der Index F soll dies zum Ausdruck bringen).

Für das Verhältnis beider Aktivitäten, das in die Koexistenzbedingung eingeht, findet man für konstante Mischungsbreite daher

$$(2.12) \quad \frac{a_m^s(\xi_i)}{a_m^k(\xi_i)} = \frac{f_m^s(\xi_i)}{f_m^k(\xi_i)} \frac{n^o(\xi_i)}{\sum_{\xi_m = \xi_i - a}^{\xi_i + a} n^o(\xi_m)} \frac{f_m(2a+1)}{1 - w_F^c} \frac{\sum_{\xi_i = \xi_i - a}^{\xi_m} n^o(\xi_i)}{\sum_{\xi_i = \xi_i - a}^{\xi_m} n^o(\xi_i)}$$

hierbei gelten die allgemeinen Beziehungen

$$\frac{f_m^s(\xi_i)}{f_m^k(\xi_i)} = \exp \left\{ \xi_i \left(\frac{1}{\xi_m^k} - \frac{1}{\xi_m^s} \right) \right\}$$

ξ_m^s soll die mittlere Kettenlänge in der Vielteilchenschmelze sein. Man findet hierfür näherungsweise

$$(2.14) \quad \xi_m^s = \frac{\sum_{\xi=1}^{\xi_m} \varphi(\xi)}{\sum_{\xi=1}^{\xi_m} \{ \varphi(\xi) / \xi \}}$$

ξ_m^k bedeutet die mittlere Kettenlänge im Vielteilchenkristall. Sie ist definiert durch die Beziehung:

$$(2.15) \quad \xi_m^k = \frac{\sum_{\xi_i = \xi_m - a}^{\xi_m + a} \xi_i n_m^k(\xi_i)}{\sum_{\xi_i = \xi_m - a}^{\xi_m + a} n_m^k(\xi_i)}$$

In diesem Beispiel ergibt sich $\bar{f}_m^k$ einfach zu: $\bar{f}_m^k = f_m$

β) Wir bauen jetzt die Ketten f_i , die in der Zahl $n^0(f_i)$ vorkommen, gleichhäufig in die Kristalle $f_i^k - a \leq f_i \leq f_i^k + a$ ein. Hieraus folgt:

$$(2.16) \quad n_m^k(f_i) = \frac{1}{2a+1} n^0(f_i)$$

Die Gesamtzahl aller in einem Vielteilchen-Ketten-Kristall eingebauten Ketten ist dann

$$(2.17) \quad N(f_m^k) = \frac{1}{2a+1} \sum_{f_i=f_m-a}^{f_m+a} n^0(f_i)$$

Für den Massenanteil dieser Kristalle gilt wieder Formel (2.8)

Für das Verhältnis der Aktivitäten der Teilchen f_i im Vielteilchenkristall f_m^k sowie in der Vielteilchen-Schmelze berechnen wir mit Hilfe der allgemeinen Beziehungen (2.8) (2.9) und (2.11):

$$(2.18) \quad \frac{a_m^s(f_i)}{a_m^k(f_i)} = \frac{f_m^s(f_i)}{f_m^k(f_i)} \frac{f_m+a-1-f_i}{(2a+1)(1-w_F^s)} \sum_{f_i=f_m-a}^{f_m+a} \frac{f_i}{f_i} n^0(f_i)$$

mit

$$\frac{f_m^s(f_i)}{f_m^k(f_i)} = \exp \left\{ f_i \left(\frac{1}{f_m^k} - \frac{1}{f_m^s} \right) \right\}$$

wobei $\bar{f}_m^s$ und $\bar{f}_m^k$ wieder durch die Gln. (2.14) bzw. (2.15) gegeben sind.

b) Proportionale Mischungsbreite

Die Mischungsbreite der verschiedenen langen Ketten in einem Kettenkristall f_m^k ist in diesem Beispiel gegeben zu

$$M = 2B f_m + 1$$

In den Kettenkristall der Länge ξ_m^k werden demnach die Ketten $\xi_m(1-B) \leq \xi_i \leq \xi_m(1+B)$ eingebaut. Umgekehrt werden die Ketten der Länge ξ_i in Kettenkristalle der Dicken $\xi_i/(1+B) \leq \xi_m \leq \xi_i/(1-B)$ eingebaut. Wir verfügen über die Mischung der verschiedenen langen Ketten im Kristall wie im Beispiel mit konstanter Mischungsbreite:

α) Für diesen Fall soll wieder Gl. (2.2) gelten. Hier gilt die Normierungsbedingung

$$(2.19) \quad \sum_{\xi_m = \xi_i/(1+B)}^{\xi_i/(1-B)} n_m^k(\xi_i) = n^0(\xi_i) = f(\xi_i) n^0(\xi_i) \sum_{\xi_m = \xi_i/(1+B)}^{\xi_i/(1-B)} n^0(\xi_m)$$

Daraus folgt für $f(\xi_i)$

$$(2.20) \quad f(\xi_i) = \frac{1}{\sum_{\xi_m = \xi_i/(1+B)}^{\xi_i/(1-B)} n^0(\xi_m)}$$

Für die Zahl der Ketten ξ_i im Vielteilchenkristall ξ_m^k folgt aus Gl. (2.2) und (2.20)

$$(2.21) \quad n_m^k(\xi_i) = \frac{n^0(\xi_i)}{\sum_{\xi_m = \xi_i/(1+B)}^{\xi_i/(1-B)} n^0(\xi_m)} n^0(\xi_m)$$

Die Gesamtzahl aller in den Kristall eingebauter Ketten ξ_i wird dann gleich

$$(2.22) \quad N(\xi_m^k) = n^0(\xi_m) \sum_{\xi_i = \xi_m(1-B)}^{\xi_m(1+B)} \frac{n^0(\xi_i)}{\sum_{\xi_j = \xi_i/(1+B)}^{\xi_i/(1-B)} n^0(\xi_j)}$$

Der Gewichtsanteil dieser Kristalle ergibt sich damit zu

$$(2.23) \quad g(\xi_m^k) = n^0(\xi_m) \sum_{\xi_i = \xi_m(1-B)}^{\xi_m(1+B)} \xi_i \frac{n^0(\xi_i)}{\sum_{\xi_j = \xi_i/(1+B)}^{\xi_i/(1-B)} n^0(\xi_j)}$$

In Gl. (2.23) ist jetzt der Ausdruck

$$\frac{n^0(\xi_i)}{\sum_{\xi_i = \xi_i/(1+B)} n^0(\xi_i)} = F(\xi_i)$$

für den Spezialfall einer statistisch ungeordneten Längenverteilung nicht mehr konstant. Um jedoch die Rechnung zu vereinfachen, wollen wir näherungsweise für Gl. (2.23) schreiben:

$$(2.24) \quad \sum_{\xi_i = \xi_m/(1+B)}^{\xi_m/(1+B)} \xi_i \frac{n^0(\xi_i)}{\sum_{\xi_j = \xi_i/(1+B)} n^0(\xi_j)} \approx \xi_m \frac{n^0(\xi_m)}{\sum_{\xi_j = \xi_m/(1+B)} n^0(\xi_j)} (2B\xi_m + 1)$$

Dies ist in 1. Näherung erlaubt, da $n^0(\xi)$ im Fall einer statistisch ungeordneten Längenverteilung eine stetige Funktion darstellt.

Für die Aktivitäten der Ketten ξ_i im Vierteilchen-Ketten-Kristall und in der dazugehörigen Vierteilchenschmelze gelten die allgemeinen Beziehungen (2.9) und (2.10)

Für das Verhältnis beider Aktivitäten findet man für proportionale Mischungsbreite mit den Gln. (2.21), (2.23) und (2.24)

$$(2.25) \quad \frac{a_m^s(\xi_i)}{a_m^k(\xi_i)} = \frac{f_m^s(\xi_i)}{f_m^k(\xi_i)} \frac{n^0(\xi_i)}{\sum_{\xi_j = \xi_i/(1+B)} n^0(\xi_j)} \frac{(2B\xi_m + 1)\xi_m}{1 - W_F^c} \frac{\sum_{\xi_j = \xi_i/(1+B)} n^0(\xi_j)}{\xi_j = \xi_i/(1+B)}$$

hierbei gelten die allgemeinen Beziehungen

$$\frac{f_m^s(\xi_i)}{f_m^k(\xi_i)} = \exp \left\{ \xi_i \left(\frac{1}{f_m^k} - \frac{1}{f_m^s} \right) \right\}$$

wobei f_m^s und f_m^k wieder durch die allgemeinen Gln. (2.14) und (2.15) gegeben sind.

β) Hier bauen wir wieder die Ketten ξ_i gleichhäufig in die Kristalle $\xi_i^k/(1+B) \leq \xi_i \leq \xi_i^k/(1-B)$ ein. Anstelle von Gl. (2.16) folgt:

$$(2.26) \quad n_m^k(\xi_i) = \frac{n^0(\xi_i)}{\frac{2B\xi_i}{1-B^2} + 1}$$

Für den Gewichtsanteil aller dieser Kristalle folgt aus Gl.

(2.26)

$$(2.27) \quad g(\xi_m^k) = \sum_{\substack{\xi_i \\ \xi_i = \xi_m(1-B)}}^{\xi_m(1+B)} \frac{n^0(\xi_i)}{\frac{2B\xi_i}{1-B^2} + 1}$$

Dann berechnet sich wieder mit Hilfe der allgemeinen Gln. (2.9) und (2.10) das Verhältnis der Aktivitäten im Vielteilchen-Kristall und in der dazugehörigen Vielteilchenschmelze, für eine Kette ξ_i zu:

$$(2.28) \quad \frac{a_m^s(\xi_i)}{a_m^k(\xi_i)} = \frac{f_m^s(\xi_i)}{f_m^k(\xi_i)} \frac{\xi_m + 1 - \frac{\xi_i}{1+B}}{1 - w_F^c} \sum_{\substack{\xi_i = \xi_m(1-B)}}^{\xi_m(1+B)} n^0(\xi_i) \frac{\xi_i}{\frac{2B\xi_i}{1-B^2} + 1}$$

wobei wieder gilt:

$$\frac{f_m^s(\xi_i)}{f_m^k(\xi_i)} = \exp \left\{ \xi_i \left(\frac{1}{\xi_m^k} - \frac{1}{\xi_m^s} \right) \right\}$$

VII.3 Tabellarischer Teil

Tabelle 1: Maximale Schmelztemperatur und maximaler Kristallanteil Copolymerer des Äthylens mit unterschiedlichen Seitengruppen.

Art der Seitengruppe	Konzentration (Mol)	max. Schmelzpunkt ($^{\circ}\text{C}$)	max. Kristallanteil (%)
Methyl	0,031	129	0,585
	0,02	131	0,645
	0,035	125	0,565
	0,066	107,5	0,355
	0,112	94	0,165
Äthyl	0,0336	123	0,535
	0,066	116,5	0,475
	0,0705	113	0,415
	0,112	100	0,204
n-Butyl	0,0056	135	0,76
	0,0178	132	0,72
	0,02	132	0,71
	0,0394	125	0,58
	0,049	116,5	0,46
	0,705	113	0,412
	0,104	104	0,338
	0,08	109	0,342
	0,112	103	0,225

Fortsetzung von Tabelle 1

Art der Seitengruppe	Konzentration (Mol)	max. Schmelzpunkt (°C)	max. Kristall-anteil (%)
Chlor	0,0059	130	0,725
	0,0164	123	0,605
	0,02	120	0,57
	0,021	120	0,57
	0,031	112	0,49
	0,0336	108	0,42
	0,0394	105	0,39
	0,035	107	0,39
	0,0487	101	0,30
	0,049	107	0,32
	0,064	91	0,0328
	0,066	93	0,31
	0,075	91	0,238
	0,08	89	0,25
	0,104	75	0,25
	0,112	64	0,15 - 0,2
	0,116	57	0,135

Tabelle II: Vergleich von röntgenographischer Kristallinität mit dem aus DTA-Messungen bestimmten Kristallanteil für verschiedene Copolymere des Äthylens.

Seitengruppe	Konzentration der Seitengruppe (Mol)	Röntgen W ^c (%)	DTA W ^c (%)
Methyl	0,049	0,385	0,46
	0,035	0,455	0,565
	0,02	0,63	0,645
	0,112	0,18	0,165
	0,031	0,54	0,585
	0,66	0,39	0,355
Äthyl	0,112	0,34	0,225
	0,066	0,445	0,475
n-Butyl	0,104	0,38	0,338
	0,08	0,43	0,342
Chlor	0,035	0,43	0,039
	0,08	0,18	0,225

Tabelle III: Langperioden verschiedener Copolymerer des Äthylens
bei Zimmertemperatur

Art der Seitengruppe	Konzentration der Seitengruppe X_B (Mol)	Langperiode $d_{\text{Exp.}}^{\pm}$ (Å)
n-Butyl	0,02	300
	0,049	200
	0,0705	230
	0,112	230 - 260
Methyl	0,035	200
	0,066	205
Chlor	0,006	340
	0,02	280
	0,031	260
	0,035	310

Tabelle IV: Langperioden verschiedener Copolymerer des Äthylens abhängig von der Temperatur

a) n-Butyl als Seitengruppe

$X_B = 0,049$		$X_B = 0,07$	
$T (^{\circ}C)$	$d^+(A)$	$T (^{\circ}C)$	$d^+(A)$
25	206	25	227
45	200	56	240
80	227	72	260
98	283	85	260
		100	280
		110	360

b) Methyl als Seitengruppe

$X_B = 0,035$	
$T (^{\circ}C)$	$d^+(A)$
25	200
42	210
58	226
73	260
88	260
97	360
106	360

c) Chlor als Seitengruppe

$X_B = 0,02$		$X_B = 0,031$	
$T (^{\circ}C)$	$d^+(A)$	$T (^{\circ}C)$	$d^+(A)$
25	280	25	260
59	285	62	268
74	280	79	290 - 300
87	305	93	360
102	325 - 350	101	350
117	400 - 435	109	360

Literaturverzeichnis

- 1) H.G. Kilian, Vortrag zur Diskussionstagung, Rissensee (1967)
Kolloid-Z. und Z. Polymere im Druck
- 2) H.G. Kilian, Kolloid-Z. u. Z. Polymere, 202, 97 (1965)
- 3) M.J. Richardson, P.J. Flory und J.B. Jackson, Polymer, 4,
221 (1963)
- 4) H.G. Kilian, Kolloid-Z. u.Z.Polymere, 215, 121 (1967)
- 5) P.J. Flory und A. Vrij, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3348, (1963)
- 6) H.G. Kilian, Kolloid-Z. u.Z.Polymere, 216/217, 192 (1967)
- 7) P.J. Flory, Trans. Farad. Soc. 51, 848, (1955)
- 8) H.G. Zachmann, Kolloid-Z. u.Z.Polymere, 216/217, 177, (1967)
- 9) R. Haase, Thermodynamik der Mischphasen (Berlin - Göttingen-
Heidelberg, 1956)
- 10) P.J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press
(New York, 1953)
- 11) K.H. Illers, Vortrag auf dem Makromolekularen Kolloquium, Frei-
burg, (1967)
- 12) B. Wunderlich und T. Arakawa, J. Polym. Soc. A2, 3697, (1964)
- 13) M.G. Broadhurst, J. Chem. Phys. 36, 2578, (1962)
- 14) H.G. Kilian, Makromol. Chemie, im Druck
- 15) G.I. Asbach, H.G. Kilian und F.H. Müller, Faserforsch. u.
Textiltechnik, 18, 127, (1967)
- 16) G.I. Asbach, H.G. Kilian und F.H. Müller, J. Polymer Sci. Part C,
18, 133, (1967)
- 17) G.I. Asbach und H.G. Kilian in Vorbereitung
- 18) P. Ehrenfest, Commun. Kamerlingh. Onnes Lab. Univ. Leiden, Suppl.
75b, (1933)
- 19) Organikum, Organisch - chemisches Grundpraktikum, Berlin, (1964)
- 20) H. Baur, Kolloid-Z. u.Z. Polymere, 212, 97, (1966)
- 21) H. Martin und F.H. Müller, Kolloid-Z. u.Z. Polymere, 172, 97,
(1960)

- 22) O. Kratky, G. Porod und Z. Skala, Acta Phys. Austr. 13, 76, (1960)
- 23) H.G. Kilian, Habil.-Arbeit, Naturwissenschaftliche Fakultät der Philipps-Universität Marburg (1965)
- 24) W. Glenz, H.G. Kilian und F.H. Müller, Kolloid-Z. u.Z. Polymere, 206, 33, (1965)
- 25) R.P. Palmer und A.J. Cobbold, Makrom. Chem., 74, 174, (1964)
- 26) A. Peterlin und G. Meinel, J. Polymer Sci. B 3, 1059, (1965)
- 27) A. Keller und S. Sawada, Makromol. Chem. 74, 174, (1964)
- 28) K.H. Illers und H. Hendus, Kolloid-Z. u.Z. Polymere, 218, 56 (1967)
- 29) W. Glenz, H.G. Kilian und F.H. Müller, Kolloid-Z. u.Z. Polymere, 206, 104, (1965)
- 30) H. Hendus und G. Schnell, Kunststoffe, 51, 69, (1961)
- 31) W. Ruland, Acta Cryst., 14, 11, (1961)
- 32) H.G. Kilian, H. Linz, F.H. Müller und H. Ringsdorf, Kolloid-Z. u.Z. Polymere, 202, 108, (1965)
- 33) H.G. Kilian und E.W. Fischer, Kolloid-Z. u.Z. Polymere, 211, 40, (1966)
- 34) H.G. Kilian, Faserforsch. und Textiltechnik
- 35) W. Wilke, Fachbericht auf der Tagung des F.A. Physik der Hochpolymere, Giessen (1968)
- 36) H.P. Klug und L.E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures, New York, (1959)
- 37) G. Porod, Kolloid-Z. u.Z. Polymere 124, 83, (1951)
- 38) P.J. Flory, J. Amer. Chem. Soc. , 84, 2857, (1962)
- 39) W. Glenz und H.G. Kilian, in Vorbereitung

L e b e n s l a u f

Als Sohn des Diplom-Ingenieurs Werner Glenz und seiner Ehefrau Käthi, geb. Röser, wurde ich am 7. Juni 1941 in Worms geboren.

Von 1947 bis 1951 besuchte ich die Volksschulen in Michelstadt im Odenwald und Worms. 1951 bestand ich die Aufnahmeprüfung am altsprachlichen Gymnasium in Worms. Nach Besuch der Gymnasien in Worms, Karlsruhe und Dortmund, legte ich 1960 am Städtischen Gymnasium in Dortmund die Reifeprüfung ab.

Im Sommersemester 1960 begann ich mit dem Studium der Naturwissenschaften an der Philipps-Universität in Marburg. Nach bestandener Diplom-Physiker-Vorprüfung (November 1962) studierte ich zwischenzeitlich ein Semester (Wintersemester 1963/64) an der Maximilian-Universität in München.

Im Dezember 1965 bestand ich an der Philipps-Universität in Marburg die Diplom-Physiker-Hauptprüfung. Die Diplomarbeit führte ich im Institut für Polymere aus, sie hatte das Thema: "Kristallisieren und Schmelzen von strahlungsvernetztem Polyäthylen".

Meine Dissertationsarbeit habe ich 1966 ebenfalls im Institut für Polymere begonnen.

